

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
ACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBÈS

THESE DE DOCTORAT DE 3^{ème} CYCLE

Présentée par

HADDOUCHE Zouaoui

Domaine : sciences de la matière

Filière : Physique

Intitulé de la formation : simulation en physique des matériaux

Intitulée

**Etude de Premier principe de la structure
magnétique de l'alliage ternaire
Ti_{0.5}Mg_{0.5}N dopé Gadolinium**

Soutenue le 29/06/2020.

Devant le jury composé de :

Président : Mr. AMERI Mohamed

Prof. (Université de Sidi Bel Abbès)

Examineurs :

Mr. ABBAR Boucif

Prof. (Université de Sidi Bel Abbès)

Mr. DJERMOUNI Mostefa

MCA. (Université de Relizane)

Directeur de thèse : Mr. ZAOUI Al
Abbès)

Prof. (Université de Sidi Bel

Année universitaire : 2019/2020

Dédicace

A la mémoire de mon Cher Père Charef.

A ma Chère Mère.

A mes sœurs et frères.

A mon épouse d'avoir être de tout temps à mes côtés.

Et mes petits anges Saher, Housseem, Iliès et Zakaria.

Remerciements

Cette thèse de Doctorat à été effectué au **Laboratoire de Physique Computationnelle des Matériaux (LPCM)** de l'université de Sidi-Bel-Abbès sous la direction du professeur **Ali ZAOUI**. Il m'est très difficile de rédiger une liste, même non exhaustive des personnes à remercier, les mots me manquent pour exprimer les sentiments que je ressens.

Mes premiers remerciements vont bien sûr à mon directeur de thèse **Ali ZAOUI** qui a été bien plus qu'un encadrant, un homme de qualité, enthousiasmé par la recherche, pour la confiance qu'il m'a témoignée pendant la préparation de cette thèse et de m'avoir laissé prendre des initiatives et pour la confiance qu'il m'a témoignée.

Je remercie le Dr. **Abbès HALLOUCHE** pour la formation scientifique et technique qu'il m'a apportée pour l'utilisation du code Wien2k, ses conseils riches, ses encouragements et surtout pour sa disponibilité et pour le temps qu'il m'a consacré, malgré son emploi du temps chargé.

Je tiens à remercier le professeur **Mohamed AMERI** (Prof. Sidi Bel Abbes) de m'avoir honoré de présider le jury et aux membres: professeur **Boucif ABBAR** (Prof. Sidi Bel Abbes) et le docteur **Mostefa DJERMOUNI** (MCA. Relizane) pour avoir accepté d'examiner ce travail et de me faire l'honneur de participer au jury.

Je remercie vivement tous les autres membres du LPCM dont j'ai pu croiser la route au cours de ces années, en premier lieu ma collègue **Yamina EL AHMAR** qui j'ai partagé presque tout mon cursus universitaire et qui s'est investie dans mes travaux au point de proposer des solutions à certaines de mes interrogations, vraiment c'était formidable de travailler avec elle.

J'ai une pensée toute particulière à l'équipe du laboratoire pour l'ambiance chaleureuse et amicale que j'y ai trouvée, le grand merci à chacun d'entre eux.

Je terminerai mes remerciements en s'adressant à mes proches que sans leurs soutiens il m'aurait été impossible de réaliser cette thèse et de poursuivre mes études en particulier ma mère, mon épouse, mes anges Sahar, Houssem, Iliès, Zakaria, mes frères et mes sœurs.

Un Grand Merci à tous.

Résumé

Cette thèse s'inscrit dans le cadre de l'étude théorique des matériaux multifonctionnels à base des éléments terres rares.

Nous avons utilisé l'approche de celle de “structures spéciales quasi-aléatoires” (Special Quasirandom Structures – SQS's) implémentée dans le code “The Alloy Theoretic Automated Toolkit” (ATAT) [1] ATAT pour générer les phases de stabilité de l'alliage $Ti_{1-x}Mg_xN$ à différentes concentrations (0.0,0.25,0.50,0.75,1.00).

Les structures ainsi obtenues ont été étudiées par la méthode des ondes planes augmentée linéairement à potentiel totale (FP-LAPW) dans le but d'évaluer la nature de cet alliage (métal-semi-conducteur).

A travers ces simples calculs ab-initio, on a pu observer une transition métal-semi-conducteur à fur et à mesure que la concentration du Mg augmente à $x=0.5$ confirmée théoriquement [2] qu'expérimentalement [3], un gap de 0.403 eV corrigé à 1.183 eV avec TB-mBJ.

L'alliage $Ti_{0.5}Mg_{0.5}N$ de caractère semi-conducteur est dopé à ce stade par l'atome magnétique le Gadolinium Gd, l'évaluation des configurations magnétiques les plus stables par l'approche GGA+U (U est la correction Hubbard), appliquée pour décrire les électrons fortement corrélés $4f$ de l'ion Gd, ou U allant de 0 à 10 à un pas de deux, a abouti à un ordre magnétique (FM).

L'analyse de la structure de bande électronique et la densité d'état de ces alliages avec les deux différentes approches dans leurs configurations magnétiques déterminées nous ont convaincu d'un comportement demi-métal, confirmé par la valeur entière du moment magnétique total.

Mots clés: Semi-conducteurs; calculs premier principe; demi-métal ; propriétés magnétiques; propriétés optiques.

تندرج هذه الأطروحة في إطار النظري لدراسة المعادن متعددة الوظائف المبنية على أساس عناصر الأرضية النادرة. قمنا بدراسة هذه البنيات البلورية باستخدام طريقة الموجات المستوية المعدلة الخطية للجهد التام (FP-LAPW) من أجل تحديد طبيعة هذا الخليط (ناقل-شبه ناقل-عازل). من خلال الحسابات البسيطة باستخدام طريقة المبادئ الأساسية لاحظنا انتقال من ناقل إلى شبه ناقل مع زيادة تركيز Mg إلى 0.5 و هذا ما يتوافق نظريا و تجريبيا , كانت فجوة الطاقة 0.403 إلكترون فولط إلى 1.183 إلكترون فولط بتقريب باك جونسون المعدل GGA-mBJ. نشطنا الخليط الشبه الناقل $Ti_{0.5}Mg_{0.5}N$ بذرات الجادولينيوم لدراسة الخصائص المغناطيسية باستخدام التقريب GGA+U بغية وصف الارتباط الموجود في الطبقات 4f لذرة Gd , مع قيم U متغيرة في هامش يتراوح بين 0 و 10 إلكترون فولط . أشارت تحاليل الأنطقة الإلكترونية و كثافة الحالات باستعمال الطرق التقريبية المختلفة إلى أن هذا الخليط يسلك سلوك نصف ناقل و هذا ما تثبته القيمة التامة للعزم المغناطيسي الكلي.

الكلمات الرئيسية: أشباه النواقل , طريقة المبادئ الأساسية, أنصاف النواقل, الخصائص المغناطيسية, الخصائص الضوئية

Résumé

Cette thèse s'inscrit dans le cadre de l'étude théorique des métaux multifonctionnels à base des éléments terres rares. Les structures ainsi obtenues ont été étudiées par la méthode des ondes planes augmentée linéairement à potentiel totale (FP-LAPW) dans le but d'évaluer la nature de cet alliage.

A travers ces simples calculs ab-initio, on a pu observer une transition métal-semi-conducteur à fur et à mesure que la concentration du Mg augmente à 0.5 confirmée théoriquement qu'expérimentalement, un gap de 0.403 eV corrigé à 1.183 eV avec GGA-mBJ.

L'alliage $Ti_{0.5}Mg_{0.5}N$ de caractère semi-conducteur est dopé à ce stade par l'atome magnétique le Gadolinium Gd , l'évaluation des configurations magnétiques les plus stables par l'approche GGA+U , appliquée pour décrire les électrons fortement corrélés 4f de l'ion Gd, ou U allant de 0 à 10 eV.

L'analyse de la structure de bande électronique et la densité d'état de ces alliages avec les deux différentes approches dans leurs configurations magnétiques déterminées nous ont convaincu d'un comportement demi-métal, confirmé par la valeur entière du moment magnétique total.

Mots clés: Semi-conducteurs; calculs premier principe; demi-métal ; propriétés magnétiques; propriétés optiques.

Abstract

This thesis is concerned with the theoretical study of multifunctional metals based on rare earth elements. The structures thus obtained have been studied by the full potential linearized augmented plane wave method (FP-LAPW) in order to evaluate the nature of this alloy (metal-semiconductor-insolant).

Through ab initio calculations, we have been able to observe a metal-semiconductor transition gradually as the concentration of Mg increases at 0.5 confirmed theoretically that experimentally, a gap of 0.403 eV corrected to 1.183 eV with GGA-mBJ.

. The $Ti_{0.5}Mg_{0.5}N$ alloy of semiconductor character is doped at this stage by magnetic atom the Gadolinium Gd, the evaluation of the most stable magnetic configurations by the GGA+U approach, applied to describe the strong correlation between the 4f electrons in Gd ion where U ranging from 0 to 10 eV.

The analysis of the electronic band structure and the state density of these alloys with the two different approaches in their determined magnetic configurations convinced us of a half-metal behavior, confirmed also by an integer value of total magnetization.

Keywords: Semiconductors; First Principle calculations; half-metallic; Magnetic properties; Optical properties.

Table des Matières

Remerciements	v
Résumé	vi
	Page
1 Introduction Générale	1
2 Concepts et définitions	7
2.1 La théorie des bandes	7
2.2 Classification des matériaux	9
2.2.1 Métaux	9
2.2.2 Isolants	10
2.2.3 Semi-conducteurs	10
2.2.3.1 Semi-conducteurs intrinsèques simples	10
2.2.3.2 Semi-conducteurs intrinsèques composés	11
2.2.4 Gap direct-Gap indirect	12
2.3 Les Semi-conducteurs extrinsèques	12
2.3.1 Semi-conducteur dopé type N	13
2.3.2 Semi-conducteur dopé type P	13
2.4 Le magnétisme à l'échelle atomique	14
2.5 Règles de Hund	15
2.5.1 Première règle de Hund	15
2.5.2 Deuxième règle de Hund	15
2.5.3 Troisième règle de Hund	16
2.6 Le magnétisme des atomes liés	16
2.7 Classification des matériaux magnétiques	18
2.7.1 Le paramagnétisme	18
2.7.2 Le diamagnétisme	19
2.7.3 Le ferromagnétisme	19
2.7.4 Le ferrimagnétisme	20
2.7.5 L'antiferromagnétisme	20
2.8 Les semi-conducteurs magnétiques dilués	21
2.9 les terres rares	22

3	Méthodes théoriques	25
3.1	La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT	25
3.1.1	Introduction à la DFT	25
3.1.2	Équation de Schrödinger	26
3.1.3	Approximation de Born-Oppenheimer	27
3.1.4	Modèle de Thomas-Fermi	28
3.1.5	Le champ auto-cohérent de Hartree	29
3.1.6	Le champ auto-cohérent de Hartree-Fock-Slater	29
3.2	Les méthodes DFT	31
3.2.1	Théorèmes de Hohenberg-Kohn	31
3.2.2	Le formalisme de Kohn-Sham	32
3.2.3	Les fonctionnelles d'échange-corrélation	33
3.2.4	L'approximation locale de la densité : L(S)DA	33
3.2.5	L'approximation du gradient généralisé : GGA	34
3.2.6	L'approximation modifiée du potentiel Becke et Johnson mBJ	35
3.2.7	Les approximations LDA+U et GGA+U	36
3.2.8	Résolution auto-cohérente des équations de Kohn et Sham	37
3.3	La méthode FP-LAPW	39
3.3.1	Introduction	39
3.3.1.1	La méthode des ondes planes augmentées (APW)	39
3.3.2	La Méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW)	41
3.3.3	de la méthode FP-LAPW	42
3.4	Le code WIEN2K	42
3.4.1	L'initialisation	43
3.4.2	Le calcul auto-cohérent (ou self-consistant)	43
4	Résultats et discussions	45
4.1	Etude des composés parents TiN et MgN	45
4.1.1	Détails de calcul	46
4.1.2	Propriétés structurales des parents	47
4.1.3	Propriétés électronique	50
4.1.3.1	Densités d'états électroniques	50
4.1.3.2	Structures de bande	53
4.1.4	Répartition de la densité de charge électronique	56
4.2	Étude de l'alliage $Ti_{0.5}Mg_{0.5}N$	57
4.2.1	Détails de calcul	57
4.2.2	Présentation de la méthode SQS	57
4.2.3	L'approche théorique du SQS	58
4.2.4	Génération du SQS	60
4.2.5	Étude de l'effet du dopage dans le système $Ti_{1-x}Mg_xN$	62
4.2.6	L'énergie de cohésion et énergie de formation	67
4.2.7	Préparation de la structure $Ti_{0.5}Mg_{0.5}N$	67

4.2.8	Approche ab initio	67
4.3	Propriétés optiques	70
4.3.1	Introduction	70
4.3.2	Rappel théorique	71
4.3.3	Analyse des spectres optiques	74
4.4	Stabilité magnétique	79
4.5	La densité d'états du composé $Ti_6Gd_2Mg_8N_{16}$	83
4.6	Moments magnétiques	86
4.7	La température de Curie	87
5	Conclusions et perspectives	89
	Bibliography	91

Liste des Figures

1.1	Représentation schématique de la densité d'états pour un métal, semiconducteur et demi-métal [20].	3
1.2	L'augmentation de la température de (Ga,Mn)As qui augmente année après année avec les progrès de l'épitaxie [17].	4
2.1	Schéma des niveaux d'énergie dans la théorie des bandes	9
2.2	Les colonnes de base pour un semi-conducteur	11
2.3	Structure de bande schématique d'un semi-conducteur	12
2.4	Structure de bande idéale d'un semi-conducteur	13
2.5	Les trois origines du magnétisme, le noyaux contribue très faiblement.	15
2.6	Ordre des spins dans un solide	17
2.7	Les éléments terres rares (en vert) dans le tableau périodique	22
3.1	Valeurs théoriques de l'énergie de gap comparées à d'autres valeurs LDA GW, HSE et expérimentales. [95]	36
3.2	Schéma général de la procédure d'autocohérence	38
3.3	Représentation de la partition de l'espace suivant la méthode APW.	40
3.4	(a) Potentiel muffin-tin, (b) Potentiel complet.	42
4.1	La structure rocksalt des composés parent TiN et MgN.	47
4.2	La variation de l'énergie totale en fonction du volume	49
4.3	Calcul non spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle du TiN	51
4.4	Calcul non spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle du MgN	52

4.5	Représentation de la structure de bande du composé TiN	54
4.6	Représentation de la structure de bande du composé MgN	55
4.7	Répartition de la densité de charge des électrons de valence	56
4.8	Le moment magnétique moyen des atomes dans une SQS	58
4.9	Modèle Ising pour un alliage binaire $A_{1-x}B_x$	59
4.10	Quelques figures d'un réseau cubique centré regroupées	59
4.11	Les différentes structures non relaxées SQS-N	64
4.12	La densité d'états totale et partielles de l'alliage $Ti_{1-x}Mg_xN$	65
4.13	Calcul non spin-polarisé de la structure de bandes et la densité d'états de $Ti_{0.5}Mg_{0.5}N$	66
4.14	les deux situations (A) approchée et (B) éloignée	68
4.15	Les rapports entre les paramètres d'équilibre du réseau $a/b,c/a$ et le volume	69
4.16	Schéma de procédure du calcul de la constante diélectrique complexe	71
4.17	Les Différents phénomènes optiques se produisant durant l'interaction lumière matière.	71
4.18	Les deux transitions liées à l'interaction de la lumière avec le milieu	72
4.19	Spectre de travail théorique du rayonnement électromagnétique	74
4.20	La variation de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du photon incident du composé $Ti_{0.5}Mg_{0.5}N$ dans l'approximation GGA-PBE en (A) et GGA+mBJ en (B)	76
4.21	Spectre de l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction	78
4.22	Calcul de l'énergie totale en fonction de Hubbard	79
4.23	Calcul de l'énergie totale en fonction du volume 0 et 2 eV	80
4.24	Calcul de l'énergie totale en fonction du volume 4 et 6 eV	81
4.25	Calcul de l'énergie totale en fonction du volume 8 et 10 eV	82
4.26	Densités d'états pour les spins d'électrons majoritaires et minoritaires de $Ti_6Gd_2Mg_8N_{16}$ et les états partielles: Ti 3d,Gd 4f and N 2p en fonction de U pour l'orbital f dans l'approche GGA-PBE.	84
4.27	Densités d'états pour les spins d'électrons majoritaires et minoritaires de $Ti_6Gd_2Mg_8N_{16}$ et les états partielles: Ti 3d,Gd 4f and N 2p en fonction de U pour l'orbital f dans l'approche GGA-PBE incluant le potentiel modifié mBJ.	85

Liste des Tableaux

1.1	Quelques semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) à température ambiante. Adapté de [37].	4
4.1	Les configurations électroniques et les paramètres physiques des éléments utilisés.	47
4.2	Valeurs des calculs non spin-polarisé en utilisant GGA-PBE	49
4.3	Exemple d'un fichier rndstr.in	61
4.4	Les figures à pair sites, triplet et quadruplet	62
4.5	Les figures générées ainsi que les fonctions de corrélation	63
4.6	Les valeurs du Gap calculées par les deux approximations GGA-PBE et GGA-mBJ	63
4.7	tableau de positions	70
4.8	Comparaison entre l'énergie totale avant et après la relaxation	70
4.9	Calcul de l'indice de réfraction en fonction du gap	76
4.10	les moments magnétiques totaux et partiels calculés par l'approximation GGA+U	86
4.11	La température de Curie et la différence d'énergie ΔE	88

Chapitre 1

Introduction Générale

Aucune technologie n'a connu un développement aussi rapide dans l'histoire de l'humanité que l'électronique, bien qu'elle ne datait que d'un siècle, l'électronique est partout omniprésente au point où elle est devenue indispensable à notre confort quotidien, il n'existe guère de domaine où elle ne se manifeste pas d'une façon ou d'une autre, du jouet aux domaines les plus pointus et hautement performants tels que l'aéronautique en passant par l'automobile, la radio, la télévision, le téléphone, la médecine, la robotique ou l'informatique [4].

Cette technologie a connu un essor absolument prodigieux dans les années trente, où on proposa les concepts de base de la mécanique quantique, ainsi les chercheurs de cette époque en possession de cet outil, comprenaient beaucoup mieux le comportement de l'électron et le fonctionnement des semi-conducteurs permettant ainsi de réaliser la brique de base du premier transistor, inventé en 1947 par les trois physiciens américains Shockley, Bardeen et Brattain [5], ce dernier était formé d'un cristal de germanium pur à points de contact d'or, il gagne aussitôt sur presque tous les critères par rapport au tube à vide de Fleming [6] qui était trop coûteux et manquait de fiabilité.

Vers les années soixante et soixante-dix, l'électronique atteint son raffinement suprême par l'invention des premiers circuits intégrés en 1959 par Jack Kilby de Texas Instruments [7] qui ouvrira un monde d'applications, en produisant le premier microprocesseur de l'histoire (Intel 4004) en 1971 qui comportait 2300 transistors et exécutait 60 000 opérations par seconde, performance dérisoire aujourd'hui mais renversante à l'époque [8].

Les années quatre-vingt dix et deux milles marquent le début d'une course à la performance des composants électroniques en particulier des mémoires à semi-conducteurs, les processeurs, gravure et stockage, une course qui s'est transformée d'un simple défi intellectuel à une condition de survie pour les grandes sociétés à l'avenir. Prédit d'avance par Gordon Moore l'un des fondateurs d'Intel en 1965 ce que l'on appelle aujourd'hui la loi de Moore [9], le nombre de transistors présents sur un circuit imprimé, de même taille, allait doubler environ tous les dix huit mois.

Vers les années deux milles, les chercheurs et les physiciens se sont orientés vers la micro-électronique l'art de diminuer la taille d'un composant électronique tout en gardant la fonction de l'original. Les composants de l'électronique classique étaient généralement à base de silicium ou de germanium et faisaient appel aux mêmes principes physiques "l'électricité", ils utilisaient la charge des porteurs et la manipulation se faisait toujours via par un champ électrique, et on pensait théoriquement que si on voulait pouvoir gagner en vitesse et en consommation énergétique pour un composant, il fallait réduire la distance à parcourir par l'électricité. Beaucoup d'appareils d'utiles vont voir le jour:les lecteurs, les portables,les smartphones...

Arrivant à une finesse de quelques dizaines de nanomètres, la course à l'infiniment petit atteint ses limites, des problèmes se posent et deviennent de plus en plus difficile à surmonter et à franchir, les effets quantiques se manifestent et prédominent, beaucoup d'aspects physiques vont se chevauchés,tous ces problèmes étaient la conséquence que l'électricité est constituée de " porteurs de charge " (les électrons ou trous) et non pas d'un flux continu.

Les solutions venaient d'une nouvelle technique dite la spintronique, électronique de spin ou magnéto-électronique [10], un domaine riche d'effets nouveaux au vaste potentiel d'applications,cette technique exploite une autre propriété intrinsèque de l'électron, la propriété quantique de spin, une propriété microscopique purement quantique, qui n'a pas d'équivalent dans la mécanique classique. Pour rapprocher ce concept, l'électron est schématisé comme étant une petite boule d'aimant ne pouvant prendre que seulement deux orientations:un spin « vers le haut » ou un spin « vers le bas » appelées respectivement spin up et spin down. L'utilisation de spin a apporté beaucoup et les applications ne se sont pas faites attendre, les têtes de lecture des disques durs d'ordinateur utilisant cette propriété via les composants magnétorésistifs a donné une augmentation vertigineuse de la capacité de stockage de 4 Mo en 1980 à 1 To en 2009 [11], des mémoires non volatiles qui consomment très peu d'énergie [12].

Dans son premier début,et lors de la découverte de la magnétorésistance géante en 1988 [13, 14],la spintronique utilisait un matériau composé d'une alternance de couches ultraminces d'un métal ferromagnétique et un métal non magnétique d'une épaisseur de quelques atomes pour chaque couche comme le Fe/Cr, Co/Ru (Ruthénium) ou Co/Cr [15]. Aujourd'hui deux nouvelles catégories de matériaux à fort potentiel ont émergé et font,actuellement, l'objet d'intensives recherches:les demi-métaux [16] et les semi-conducteurs magnétiques dilués ou DMS [17, 18].Ces matériaux, offrent de nouvelles propriétés inégalées. Leur combinaison via la fabrication d'hétérostructures et la capacité d'avoir un contrôle de leur épaisseur à l'échelle atomique pourraient devenir un atout majeur en spintronique.

Prédit par Groot et ses collaborateurs par des méthodes de premier principe (ab-initio) sur la base des calculs de la structure de bande pour NiMnSb en 1983 [16], le

terme demi-métal ferromagnétique (HFMs) est donné à tout matériau hybride entre un métal et isolant ou un semi-conducteur [19], il présente une asymétrie de spin dans sa bande de structure, si sa bande de valence de spin majoritaire est métallique, alors l'autre bande de valence de spin minoritaire doit être semi-conductrice ou isolante. La présentation schématique de la densité d'états d'un demi-métal comparée à celle d'un métal normal et semi-conducteur est donnée dans la figure (1.1).

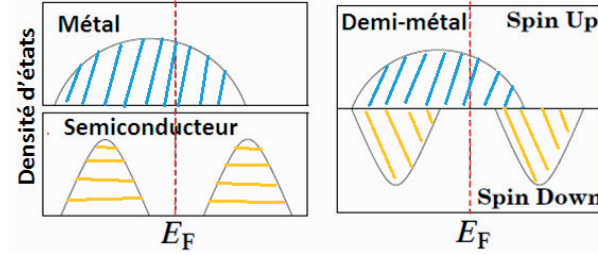


FIGURE 1.1: Représentation schématique de la densité d'états pour un métal, semiconducteur et demi-métal [20].

La découverte de Groot a déclenché une fièvre activité de recherche théorique pour découvrir de nouveaux demi-métaux innovants à la spintronique, les alliages full Heusler comme Ti_2NiAl [21] et Fe_2TiP [22], des oxydes comme CrO_2 [23] et Fe_3O_4 [24], quelques pérovskite comme Sr_2FeMoO_6 [25], pnictures et chalcogénures de métaux de transition comme $CrTe$ [26], les carbures comme le FeC_2 [27] et beaucoup d'autres. Les calculs théoriques prédisent dans le cas de ces demi-métaux ferromagnétiques d'avoir un moment magnétique entier en unité magneton de Bohr μ_B [28].

Seulement, la plupart des métaux et des alliages cités en haut ont des sérieux inconvénient en pratique, par exemple le matériau Fe_3O_4 est instable et se transforme spontanément en $\gamma - Fe_2O_3$ lorsqu'il est laissé à l'air [24, 29], tandis que pour les Heusler sa croissance épitaxiale est difficile [30].

La classe des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMSs) tient son origine dans les années 1970 et développée qu'à vers la fin des années 1980 [31], le premier prototype fabriqué était (Ga,As) dopé Mn [32] au Japon par Ohno et ses collaborateurs avec une température de Curie qui ne dépassait pas les 110 K. On désigne par ce concept, un semi-conducteur dans lequel une certaine quantité d'atomes du semi-conducteur est substitué par des atomes portant un moment magnétique. Ce concept a permis de donner naissance à la possibilité d'intégrer dans un seul dispositif des fonctionnalités optiques, électroniques et magnétiques.

La température de Curie pour cette classe est devenue un point pénalisant, repousser la limite de cette dernière est devenue un des enjeux principaux dans cet axe de recherche, les gros progrès en épitaxie par jets moléculaires (EJM) [33] permettant de mieux contrôler les dopants ont permis d'améliorer la qualité de ces matériaux et ainsi d'augmenter leur température de Curie, on est passé par exemple de 110

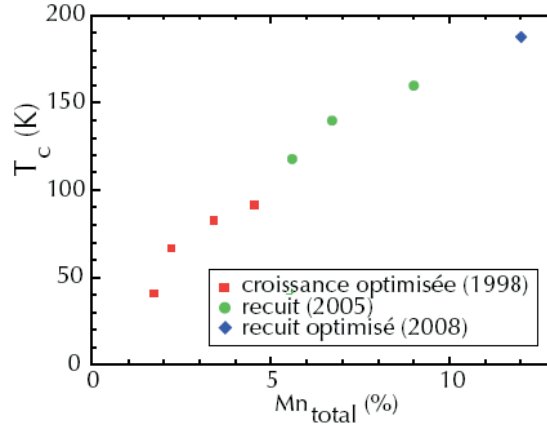


FIGURE 1.2: L'augmentation de la température de (Ga,Mn)As qui augmente année après année avec les progrès de l'épitaxie [17].

k [34] un record longtemps singulier à 185-190 K [35] [36] avec le même matériau $Ga_{1-x}Mn_xAs$ voir la figure (1.2). Le tableau (1.1) dresse une liste de quelques semi-conducteurs qui ont sollicité des études expérimentales.

Matériau	Gap (eV)	Température de Curie (K)
$Cd_{1-x}Mn_xGeP_2$	1.72	>300
(Ga,Mn)N	3.4	228-370
(Ga,Cr)N	3.4	>400
(ZnO):Co	3,1-3,6	>300
(Ga,Mn)P:C	2.2	>330
$ZnSnAs_2$ dopé Mn	0.65	329
$ZnSiGeN_2$ dopé Mn	3.52	~300

TABLEAU 1.1: Quelques semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) à température ambiante. Adapté de [37].

En fonction de la matrice semi-conductrice hôte, nous pouvons distinguer plusieurs types de DMS:

- DMS à de base semi-conducteurs IV-VI $p - Pb_{1-x-y}Mn_xSn_yTe$ [38];
- DMS à de base semi-conducteurs III-V: $In_{1-x}Mn_xAs$ [39], $Ga_{1-x}Mn_xAs$ [32]
- DMS à de base semi-conducteurs II-VI: $Cd_{1-x}Mn_xTe$, $Cd_{1-x-y}Zn_xMg_yTe$ [40];

Ces DMS sont très présents dans les recherches sur l'électronique de spin et pour l'optoélectronique ou la structure de bande directe est nécessaire afin d'obtenir des transitions optiques efficaces, et été intensivement étudiés et ont fait l'objet de nombreux travaux expérimentaux et théoriques, seulement la température de Curie est la limitation majeure de ces DMS et constitue un inconvénient pour ces derniers, en

plus de la contrainte de fabrication par la croissance épitaxiale.

Vue les propriétés remarquables que possédaient les carbures et les nitrures de titane parmi lesquels:la bonne résistance à la corrosion dans les conditions extrêmes, la très bonne stabilité thermique, une bonne adhésion au substrat et une dureté élevée, ces deux composés ont suscité une attention particulière de la part des scientifiques et des industriels d'où leur utilisation principalement comme composés de revêtement pour les outils de coupe, focaliser sur leurs propriétés mécaniques, ces composés et en particulier le TiN n'étant guère suspecter d'avoir du potentiel en spintronique,c'est qu'en essayant d'améliorer les propriétés physiques, chimiques et mécaniques par l'incorporation d'un troisième élément à ce composé binaire comme Ti-Zr-N,Ti-Cr-N,Ti-Al-N [41–43] que ce potentiel a surgit et a marqué une nouvelle étape dans l'histoire de ce composé. C'est qu'en 2014 [2] que B. Alling dans son article fort intéressant par des méthodes de premier principe (ab-initio) sur la base des calculs de la densité d'états qui a prédit le caractère semi-conducteur dans l'alliage $Ti_{1-x}Mg_xN$ qui était auparavant relativement peu exploré [44, 45] pour une concentration de 0.5 avec un gap au alentour de 1.3 eV.La synthétisation ne se fait attendre, quatre ans plus tard en 2018 [3], un groupe de chercheurs de l'institut polytechnique de Rensselaer Baiwei Wang et al. réussirent à le synthétiser par la technique de croissance épitaxiale [46] et prédisent par extrapolation un gap de 0.7 à 1.7 eV.

Cette thèse a pour ambition de contribuer au développement de dispositifs pour l'électronique de spin plus performant à travers l'étude de l'alliage $Ti_{1-x}Mg_xN$ dopé Gd, ça serait intéressant d'obtenir un alliage de revêtement fonctionnel longtemps recherché.

Cette thèse s'organise autour de quatre chapitres:

- Le premier chapitre est un suivie historique de l'électronique depuis sa naissance jusqu'à la spintronique et le changement radical qu'elle a apporté aux matériaux magnétiques qui étaient considérés au par-avant comme des impuretés à bannir des salles blanches, les innovations théoriques et pratiques qu'elle a donné à la recherche des nouveaux matériaux en particulier les demi-métaux,les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS).
- Le deuxième chapitre a pour objectif la mise en contexte des généralités sur la cristallographie, nous donnons un survol sur quelques définitions de base:réseaux de Bravais, réseau réciproque,zone de Brillouin, et des propriétés magnétiques dans les solides qui seront utiles par la suite, cependant ces notions ne remplaceront nullement celles données dans les livres de référence en solide comme Kittel [47], Ashcroft et Mermin [48].

- Le troisième chapitre traite d'une manière plus où moins détaillée de la théorie de la fonctionnelle de densité depuis sa découverte jusqu'à sa contribution à l'étude des propriétés des différents matériaux, évidemment ceci est suivie par un aperçu concernant les méthodes de calcul à base de cette théorie. Nous présenterons également la méthode linéaire des ondes planes augmentés qui est utilisée dans ce travail.
- Nous discuterons dans le quatrième chapitre nos résultats obtenus et leurs interprétations. Enfin, les principaux résultats sont rappelés et résumés en conclusions tout en envisageant les perspectives du travail réalisé au cours de cette thèse.

Pour clôturer il faut savoir qu'expérimentalement, les résultats obtenus sont généralement moins probants que ceux annoncés numériquement et les défis sur le terrain demeurent nombreux et rendent les applications de ces matériaux limitées, atteindre de tels objectifs exigent des procédés innovants de modélisation et de simulation à la hauteur des enjeux.

Chapitre 2

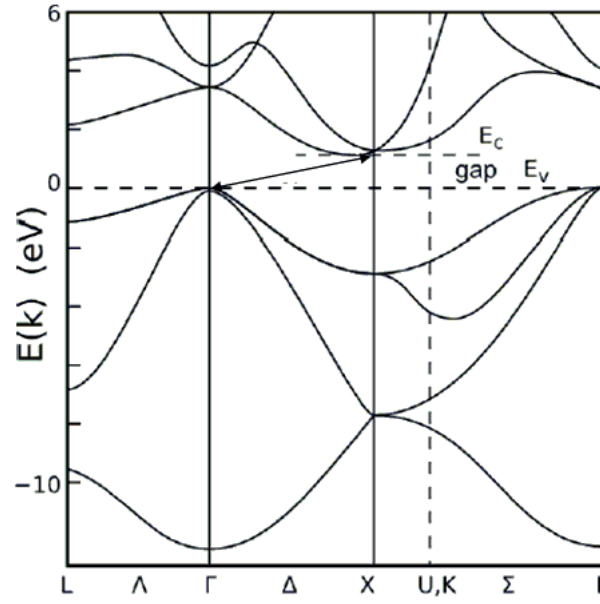
Concepts et définitions

Dans cette partie de ce chapitre préliminaire quelque concepts et définitions de la physique de solide sont présentés. L'objectif ici est d'introduire les notions employés durant l'étude de cette thèse.

2.1 La théorie des bandes

La théorie des bandes est un modèle purement théorique largement utilisé en solide qui a pour but de retracer le comportement des électrons dans un matériau c'est à dire étudier les propriétés de conduction via lesquelles on détermine le caractère du matériau. La présentation graphique (spaghetti) peut révéler assez rapidement si le solide est métallique, semi-métallique ou isolant, comme on peut avoir une idée du gap direct ou indirect ainsi que sa grandeur. La figure (2.1) présente la structure de bandes pour le silicium Si, on remarque qu'il n'y a pas un chevauchement des bandes de valence avec de conduction, donc c'est un semi conducteur de gap indirect allant de 0.62 eV.

Le premier modèle rudimentaire dit classique de Drude [49] conçu en 1900 était basé sur l'idée que les électrons d'un cristal ou solide sont assimilés à des particules ponctuelles et libres (pas d'interaction électron-ion) de se déplacer comme les molécules de gaz dans une enceinte close, ce qui est loin de l'être dans la réalité physique. Vingt ans plus tard (1928) vient le modèle de Sommerfeld [50], basé sur la mécanique quantique ou les électrons sont considérés comme des particules libres obéissant à la statistique de Fermi-Dirac et baignant dans un puit de potentiel.



Le Vrai modèle dit quantique n'est né que vers 1930 avec le théorème de Bloch [51] qui a pris en compte la structure cristalline, les électrons sont considérés comme des particules mais avec l'idée cette fois qu'ils baignent dans un potentiel périodique $U(r)$ qui traduit la périodicité de la structure cristalline du solide. La fonction d'onde solution de l'équation de Schrödinger (2.1)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(r) \right] \psi(r) = \varepsilon \psi(r) \quad (2.1)$$

est appelée fonction de Bloch qui a la forme d'un produit d'une fonction d'onde plane $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ par une fonction $u_{n,k}(r)$ ayant la périodicité du réseau c'est à dire :

$$u_{n,k}(r + T) = u_{n,k}(r) \quad (2.2)$$

En reportant la fonction de Bloch dans (2.1) et en utilisant les relations :

$$\begin{aligned} \nabla \psi(r) &= i\vec{k} \psi(r) + e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \nabla u_{n,k}(r) \\ \nabla^2 \psi(r) &= -k^2 \psi(r) + 2i\vec{k} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \nabla u_{n,k}(r) + e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \nabla^2 u_{n,k}(r) \\ &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} (-k^2 + 2i\vec{k} \cdot \nabla + \nabla^2) u_{n,k}(r) \end{aligned} \quad (2.3)$$

on obtient l'équation la plus importante de la théorie des bandes dans les solides

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \left(-k^2 + 2i\vec{k} \cdot \vec{\nabla} + \nabla^2 \right) + U(r) \right] u_{n,k}(r) = \varepsilon_n(k) u_{n,k}(r) \quad (2.4)$$

une structure de bande ou d'énergie est une branche de la surface représentant $\varepsilon_n(k)$ (n est l'indice de la branche) solution de l'équation (2.4) en fonction du vecteur d'onde k .

Pour les intervalles d'énergie où il n'existe aucune bande $\varepsilon_n(k)$ sont appelés bandes interdites.

Deux bandes permises de part et d'autre du niveau de Fermi existent: une bande de valence constituée par des états de plus basse énergie, les électrons de cette bande pour rôle de maintenir le cristal en cohésion, à l'opposé une bande de conduction constituée les états d'énergie supérieure. Les électrons occupant cette bande sont appelés électrons de conduction, ou électrons libres d'où leurs rôle, ces deux bandes sont séparées par une bande interdite E_g .

La formation des bandes, bande de valence et bande de conduction, s'explique du fait que la distance interatomique diminue les niveaux d'énergie atomiques, par exemple l'atome isolé de silicium d'électrons de valence $3s^2 3p^2$, se couplent pour former $4N$ états électroniques dans la bande de valence et $4N$ états électroniques dans la bande de conduction (N est le nombre d'atomes). Lorsque la distance diminue les états s donnent naissance à N états liants occupés par N électrons et N états antiliants occupés par N électrons et les états p donnent naissance à $3N$ états liants occupés par $2N$ électrons et $3N$ états antiliants vides. Dans le cas de silicium massif (cristal), la distance a_o correspond au paramètre de maille. A cette distance les deux bandes (BC) et (BV) sont séparées par une bande interdite de largeur E_g .

2.2 Classification des matériaux

En fonction de la largeur de la bande interdite E_g , du remplissage des bandes permises et de la position du niveau de Fermi, on peut classer tous les matériaux suivant trois catégories: isolants, semi-conducteurs et conducteurs voir figure (2.1).

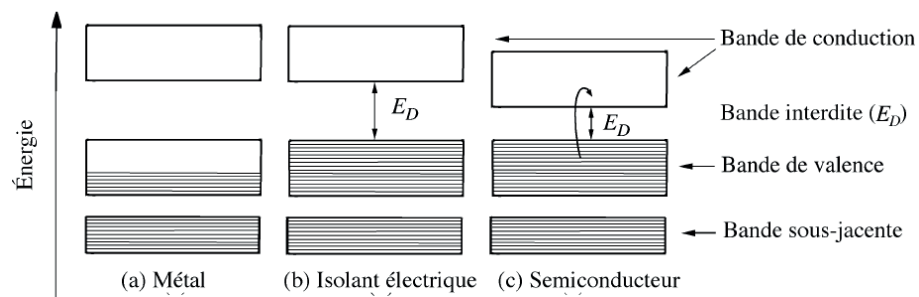


FIGURE 2.1: Schéma des niveaux d'énergie dans la théorie des bandes et la répartition des électrons dans leur état fondamental $T=0K$ [52].

2.2.1 Métaux

D'un point de vue conductivité électrique, un métal est un matériau qui est caractérisé par sa grande aptitude de conduire aisément du courant électrique. En général les meilleurs conducteurs sont des matériaux constitués d'un seul élément

comme le cuivre, l'argent, l'or et l'aluminium, ces éléments étant caractérisés par un seul ou deux électrons de valence faiblement lié à l'atome et qui peuvent facilement se détacher d'elle et devenir des électrons libres. Ainsi, un métal possède beaucoup d'électrons libres qui, sous l'action d'un champ extérieur se déplacent tous dans la même direction pour engendrer le courant, la résistivité de ces métaux est de $1,5 \cdot 10^{-6} \leq \rho \leq 10^{-4} \Omega \cdot Cm$.

Dans la théorie des bandes, un métal est caractérisé par un ou plusieurs bandes qui sont partiellement remplies entre 10 et 90 % voir figure 2.1(a), et les électrons de valence restent délocalisés ainsi, quelle que soit la température, ils peuvent venir occuper les orbitales vides qui ont un niveau d'énergie légèrement supérieur à celui du dernier niveau rempli.

2.2.2 Isolants

Un isolant est un matériau qui est caractérisé par sa grande aptitude de résister à la conduction du courant électrique sous des conditions normales. La plupart des bons isolants sont des matériaux composés de plusieurs éléments, contrairement aux conducteurs. Les électrons de valence sont solidement rattachés aux atomes, laissant très peu d'électrons libres de se déplacer dans un isolant, la résistivité est de $10^{11} \leq \rho \leq 10^{19} \Omega \cdot Cm$.

Cette classe est caractérisée par des bandes pleines ou vides voir figure 2.1(b) et aucun d'électron ne peut se déplacer sous l'action d'un champ à moins d'avoir une énergie suffisante pour franchir la bande interdite très large ($> 6 \text{ eV}$) et sauter à première bande vide de conduction.

2.2.3 Semi-conducteurs

Un semi-conducteur est un matériau qui a une résistivité qui se situe entre le conducteur et l'isolant de valeur $10^{-3} \leq \rho \leq 10^6 \Omega \cdot Cm$. Un semi-conducteur à l'état pur (intrinsèque) n'est pas un bon conducteur ni un bon isolant. Les éléments uniques les plus utilisés pour les semi-conducteurs sont le Silicium, le Germanium et le carbone.

Dans la théorie des bandes, ce qui différencie un isolant d'un semi-conducteur est essentiellement la largeur de la bande interdite voir figure 2.1(c), si la température est suffisamment élevée, un certain nombre d'électrons peuvent être excités vers la bande de conduction ainsi la conductivité électrique dans cette classe augmente généralement avec la température.

Dans un milieu semi-conducteur on distingue

2.2.3.1 Semi-conducteurs intrinsèques simples

Dans un semi-conducteur intrinsèque simple la structure cristalline est formée d'un seul type d'atome, tels que les semi-conducteurs de la colonne IV de la

classification périodique comme le silicium (Si) et le Germanium (Ge).

2.2.3.2 Semi-conducteurs intrinsèques composés

La formule chimique dans cette classe de semi-conducteur est composé d'au moins deux genres d'atomes différents, on y trouve:

- Les semi-conducteurs binaires de la classe (II-VI): sont composés d'un élément de la colonne II et d'un autre élément de la colonne VI de la classification périodique. Tels que : Sulfure de zinc (ZnS), Sélénure de zinc (ZnSe), Tellure de zinc (ZnTe), Sulfure de cadmium (CdS), Sélénure de cadmium (CdSe), Oxyde de zinc (ZnO).
- Les semi-conducteurs de la classe (III-V) sont constitués d'un élément de la colonne III et d'un autre élément de la colonne V de la classification périodique. Tels que: Arsénure de gallium (GaAs), Phosphure de gallium (GaP), Antimoniure de gallium (GaSb), Phosphure d'indium (InP), Arsénure d'indium (InAs), Antimoniure d'indium (InSb).
- Semi-conducteurs binaires de la classe (IV-VI): sont constitués de deux éléments de la colonne VI, Tels que Sulfure de plomb(PbS), Sélénure de plomb (PbSe), Tellure de plomb (PbTe), Tellure d'étain (SnTe), Sulfure de germanium (GeS), Sélénure de germanium (GeSe), Sulfure d'étain(II) (SnS) et Tellure de germanium (GeTe) voir figure (2.2).

En plus des semi-conducteurs binaires, on trouve aussi les semi-conducteurs ternaires tels que Arsénure d'aluminium-indium (AlInAs) et les Semi-conducteurs quaternaires comme par exemple le Phosphure de gallium-indium-aluminium (AlGaInP).

IB	IIB	IIIB	IVB	VB	VIB
		13 Al	14 Si	15 P	
29 Cu		31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se
	48 Cd	49 In		51 Sb	52 Te

FIGURE 2.2: Les colonnes de base pour un semi-conducteur, qu'il soit élémentaire ou composé.

2.2.4 Gap direct-Gap indirect

Par définition le gap est défini comme étant la largeur de la bande interdite, c'est-à-dire la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction E_c et le maximum absolu de la bande de valence E_v .

Les structures de bandes représentées sur la figure (2.3) font apparaître deux types fondamentaux de semi-conducteur. Les semi-conducteurs dans lesquels le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés en des points différents de l'espace des k , et les semi-conducteurs pour lesquels ces extremum sont situés au même point de l'espace des k . Les seconds sont dits à gap direct, le prototype en est le GaAs, les premiers sont dits à gap indirect. La nature du gap joue un rôle fondamental dans l'interaction du semi-conducteur avec un rayonnement électromagnétique et par suite dans le fonctionnement des composants optoélectroniques.

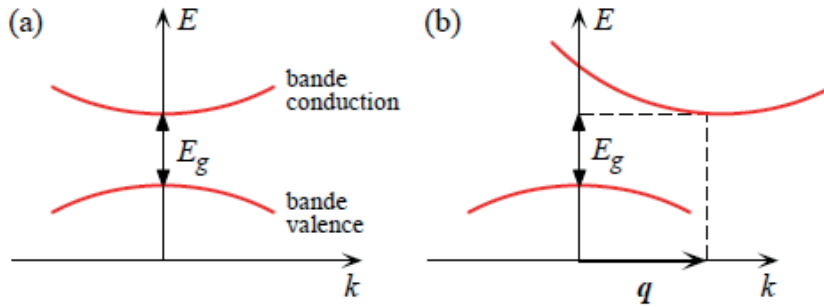


FIGURE 2.3: Structure de bande schématique d'un semi-conducteur à gap direct en (a) et à gap indirect en (b).

2.3 Les Semi-conducteurs extrinsèques

Afin de modifier les propriétés de conductivité d'un semi-conducteur, qui sont en grande partie régies par la quantité de porteurs on procède à un dopage qui consiste à introduire délibérément des atomes d'un autre matériau appelés impuretés avec des concentrations très inférieures au pourcent (dans Si: $1\% = 5 \cdot 10^{20} \text{at.cm}^{-3}$) [53], qui vont se substituer à certains atomes initiaux dans le but d'augmenter la concentration des électrons ou des trous, on parle alors d'un semi-conducteur extrinsèque dopé type N ou type P. Ce dopage a aussi pour effet de modifier le niveau de Fermi E_{Fi} dont la nouvelle valeur dépendra de la concentration atomique de dopant voir figure (2.4)

2.3.1 Semi-conducteur dopé type N

Par ce type de dopage, on fait augmenter la densité en électrons dans le semi-conducteur pur en implantant des atomes riches en électrons.

Nous comprenons mieux en opérant sur un exemple, si dans le cristal de silicium (Si) on insère les atomes pentavalents c'est à dire comportant 5 électrons sur sa couche externe de la colonne V dans la classification périodique comme le phosphore (P) ou l'arsenic (As), ce dernier se voit entourer par 4 atomes voisins de silicium dans des liaisons covalentes qui lui attribue 9 électrons sur la couche périphérique, l'électron supplémentaire nécessite que très peu d'énergie pour s'échapper. Dans de tel système les dopant sont désignés par atomes donneurs, en plus les électrons libres sont majoritaires et les trous minoritaires. Le niveau de Fermi E_{Fn} se déplacera à la valeur $E_{Fn} > E_{Fi}$

2.3.2 Semi-conducteur dopé type P

Dans ce type de dopage, on insère en très faible quantité dans le cristal de silicium des impuretés trivalentes III ne contenant que 3 électrons sur la couche périphérique comme c'est le cas du bore (B) ou le gallium (Ga), une fois lié à trois atomes voisins de silicium n'a qu'à seulement 7 électrons sur la couche périphérique et donc n'a pas atteint sa stabilité d'où de présentes sollicitation au près de l'atomes voisins, et il suffit que d'une très faible d'énergie pour qu'un électron de l'atome voisin se laisse attirer par l'atome dopant. Les trous sont alors des porteurs majoritaires et les électrons des porteurs minoritaires. L'atome dopant est dans ce cas nommé accepteur. Le niveau de Fermi E_{Fp} se trouve là aussi modifié, il devient inférieur à E_{Fi} et un électron de la bande de valence n'a plus qu'à disposer d'un gain d'énergie $(E_{Fp} - E_V) < E_g/2$ pour occuper le trou créé par le dopant.

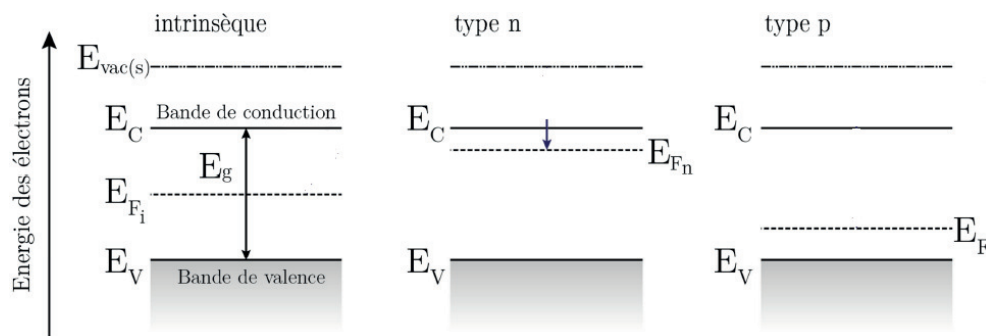


FIGURE 2.4: Structure de bande idéale d'un semi-conducteur intrinsèque, dopé N et dopés P [53].

2.4 Le magnétisme à l'échelle atomique

Beaucoup de phénomènes magnétiques peuvent être expliqués par la mécanique classique en se plaçant dans le modèle planétaire de Bohr dans lequel les électrons gravitent dans des orbites autour du noyau voir la figure (2.5), si on assimile le mouvement de l'électron à une spire de courant, on fait associer à ce mouvement deux moments; un moment cinétique orbital $L = r \wedge p$ et un moment magnétique μ proportionnels entre eux. La mécanique quantique établit que le moment magnétique orbital doit obligatoirement être un multiple d'une quantité élémentaire μ_B appelée le magnéton de Bohr [54], donné par en SI:

$$e\hbar/2m_e = 9,27 \times 10^{-24} A.m^2 \quad (2.5)$$

où e et m_e désignent respectivement la charge et la masse de l'électron.

En plus de son moment angulaire orbital, l'électron possède un moment angulaire ou cinétique intrinsèque appelé spin [55] contribuant avec un moment magnétique à peu de chose près égal au magnéton de Bohr μ .

Pour un atome contenant plusieurs électrons, les moments cinétiques orbitaux de s'additionnent pour donner le moment résultant orbital L , de même, les moments cinétiques de spin s'additionnent pour donner le moment résultant de spin S , le moment magnétique de l'atome ou de l'ion dans l'espace libre sera donné alors par

$$\mu = -g\mu_B J \quad (2.6)$$

la quantité g est appelée facteur de décomposition spectrale ou de Landé.

Pour un atome libre ayant un moment cinétique total J , le facteur de Landé s'exprime par l'équation

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.7)$$

Une autre méthode consiste à mesurer la susceptibilité magnétique qui fournit une grandeur appelée le nombre effective de magnétons de Bohr, définie par

$$p = g [J(J+1)]^{1/2} \quad (2.8)$$

la détermination des nombre quantique J , S et L est donnée par les règles de Hund qui sont décrites dans la section suivante.

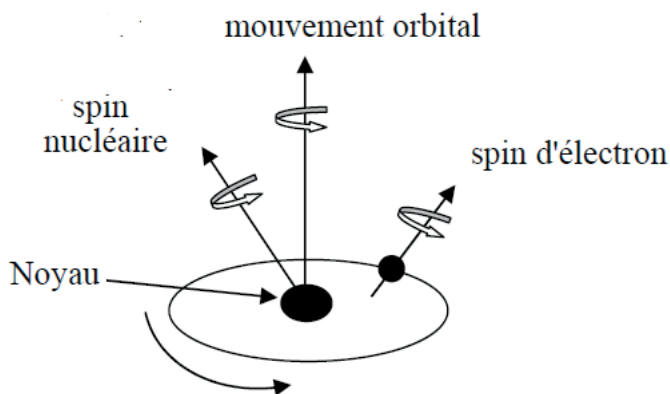


FIGURE 2.5: Les trois origines du magnétisme, le noyau contribue très faiblement.

2.5 Règles de Hund

Ces règles déduites empiriquement des données expérimentales furent établies par le physicien allemand Friedrich Hund en 1925, elles prennent en considération l'interaction entre les différents spins et les moments cinétiques qu'on plusieurs électrons appartiennent à la même couche d'un atome, si cette couche est désignée par le nombre quantique l , il y'aura $2(2l+1)$ états et donc beaucoup de possibilités de répartir ces électrons, c'est ici qu'interviennent les règles de Hund pour fixer le choix à faire.

2.5.1 Première règle de Hund

La valeur du spin total S de l'état fondamental de plus basse énergie, autorisé par le principe d'exclusion de Pauli correspond au maximum.

Cette première règle peut être expliquée par le principe de Pauli qui stipule, qu'il est impossible que deux électrons soient au même endroit en même temps, ainsi les électrons de même spin sont maintenus plus éloignés que les électrons de spins opposés, en pratique ça revient à placer un maximum d'électrons de même spin (même valeur de m_s) dans des orbitales différentes, puis les électrons de spins opposés sont appariés.

2.5.2 Deuxième règle de Hund

Pour un spin total trouvé d'après la première règle, l'état le plus stable est celui qui possède un L maximal.

Cette règle se justifie par le fait que les électrons ont tendance à tourner plutôt dans la même direction que dans une direction opposée afin de minimiser l'énergie totale. En pratique On place les électrons dans les cases à m_l le plus élevé.

2.5.3 Troisième règle de Hund

La troisième règle tient compte de l'interaction spin-orbite (effets relativistes) et s'énonce ainsi:

1. Pour une couche moins qu'à moitié pleine, l'état de plus basse énergie correspond à moment cinétique total $\mathbf{J}$ tel que $J = |L - S|$.
2. Pour une couche plus qu'à moitié pleine, le moment cinétique total correspond à $J = |L + S|$.
3. Si la couche est exactement à moitié remplie, la première règle de Hund conduit à $L = 0$, donc $J = S$.

Prenons l'exemple de l'ion de Gd^{+3} qui a pour configuration $4f^7 5d^4 6s^2$ possède 7 électrons dans sa couche f ($l = 3$) qui y'a la capacité de recevoir $2.(2.3 + 1) = 14$, donc exactement à moitié remplie, nous aurons $L = 0$, donc $J = S = 7 \times 1/2$ d'après la première règle de Hund.

Traditionnellement, on a l'habitude de résumer ce type de résultat en utilisant la notation spectroscopique

$$^{2S+1}L_J \quad (2.9)$$

ou l'on écrit, à la place de L , la lettre symbolisant la valeur de L en capital S,P,D,F,G... Ainsi la configuration de l'ion Gd^{+3} est-elle représentée par le symbole $^8S_{7/2}$.

2.6 Le magnétisme des atomes liés

On remarque que peu d'atomes porteurs d'un moment magnétique dans l'espace libre garderont leurs propriétés magnétiques aussitôt qu'ils sont intégrés dans un composé ou alliage, ceci est dû du fait que les liaisons au sein de ce nouveau environnement reposent sur la mise en commun sur une même orbite d'électrons provenant d'éléments différents pour donner lieu à de nouvelles orbitales, généralement non magnétiques, dès lors, seuls les éléments dont les électrons responsables du magnétisme appartiennent à des couches profondes sont capables de préserver leur caractère magnétique.

Ce comportement caractérise en grande partie, les éléments de la série des terres rares ou la couche $4f$ responsable du paramagnétisme est une couche profonde inférieure aux couches $5s5p6s$, de plus les ions de Terres rares seront moins sensibles au champ cristallin et donc le moment orbital est préservé et reste comparable à celui de l'ion libre.

A l'inverse des éléments du groupe du fer ou la couche $3d$ responsable du paramagnétisme est une couche externe ou l'effet de champ cristallin par exemple est d'autant plus important dans ce cas. Dans un environnement de symétrie cubique sous l'effet de ce dernier, les cinq orbitales de la couche $3d$ correspondant à l'état libre dont les niveaux d'énergie initialement dégénérés, se combinent pour donner cinq nouvelles orbitales qui se répartissent en deux groupes un triplet t_{2g} ($3d_{xy}, 3d_{yz}, 3d_{zx}$) et un doublet e_g ($3d_{x^2-y^2}, 3d_{z^2}$) causant une forte diminution du moment orbital de l'atome.

En plus des ingrédients minimaux exposés, les interactions d'échange est un concept déterminant pour les propriétés magnétique des matériaux ordonnés, le type d'ordre magnétique obtenu est lié au signe et à la portée de ces interactions d'échange.

D'origine électrostatique, l'énergie associée à cette interaction s'exprime en fonction des moments magnétiques de deux atomes voisins i et j par

$$E_{ij} = -2J_{ij}S_iS_j \quad (2.10)$$

Selon que le coefficient J_{ij} positif ou négatif, les moments magnétiques de spins S_i et S_j seront couplés parallèlement ou antiparallèlement. Ce modèle est connu par le modèle d'Heisenberg.

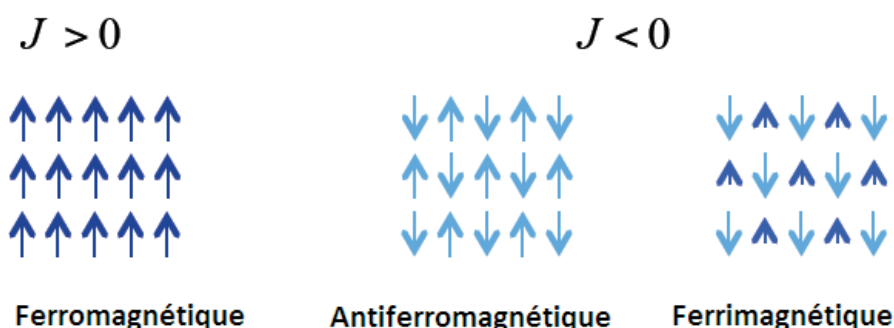


FIGURE 2.6: Ordre des spins dans un solide ferromagnétique ($J \geq 0$) et dans un solide antiferromagnétique ou ferrimagnétique ($J \leq 0$).

Enfin, il faut savoir que la description du magnétisme des atomes liés constituant les différentes substances telles les molécules, les solides, est plus complexe que celle du magnétisme des atomes libres, car on est en présence du problème à N corps qui est impossible à résoudre analytiquement.

Deux modèles ont été développés, qui tous deux ne sont que des approximations d'une réalité souvent plus complexe. Le premier consiste à considérer que les électrons responsables du magnétisme restent parfaitement localisés autour de leur noyau d'origine et se trouvent dans un état électronique assez proche de celui de l'atome ou de l'ion libre: c'est le modèle du magnétisme des électrons localisés. A l'opposé, le modèle du magnétisme des électrons itinérants considère que les électrons

responsables du magnétisme sont des électrons de conduction totalement délocalisés et libres de parcourir en tous sens l'échantillon.

2.7 Classification des matériaux magnétiques

La matière étant formée de dipôles magnétiques, sous l'action d'un champ magnétique d'excitation, ces dipôles vont se réunir et on dit que la matière est aimantée, cette propriété est décrite par la grandeur macroscopique M appelée aimantation définie comme le moment magnétique par unité de volume, si on note le champ magnétique extérieur par H et l'induction magnétique par B , alors la réponse à l'excitation est décrite suivant la relation bien connue :

$$B = \mu_0(H + M) \quad (2.11)$$

Cependant une autre grandeur plus pratique est utilisée, la susceptibilité magnétique χ définie par

$$M = \chi H \quad (2.12)$$

Cette grandeur est très dépendante de la nature du matériau et peut varier ou non en fonction du champ appliqué.

selon leurs propriétés magnétiques, les matériaux sont classés en cinq importants types: diamagnétisme, paramagnétisme, ferromagnétisme, ferrimagnétisme, antiferromagnétisme.

2.7.1 Le paramagnétisme

Les matériaux paramagnétiques sont des substances de susceptibilité positive ou il y a des électrons non-appariés, les moments magnétiques de leurs atomes sont caractérisés par une distribution aléatoire conduisant à un moment magnétique résultant nul. Sous l'effet d'un champ magnétique ces moments tendent à s'aligner, cependant l'aimantation qui reflète le degré d'alignement de ces moments demeure faible. A quelques exceptions près, la susceptibilité varie en raison inverse de la température absolue suivant la loi de Curie

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (2.13)$$

Ces matériaux se rencontrent dans:

- a) Les atomes, les molécules et les défauts cristallins possédant un nombre impair d'électrons car dans ce cas, le spin total du système ne peut être nul. Citons par exemples les atomes libres de sodium, l'oxyde nitrique gazeux (NO), les radicaux organiques libres comme le triphénylméthyle $C(C_6H_5)_3$, les centres F des halogénures alcalins.

- b) les atomes et les ions libres dont une couche interne est incomplète: les éléments de transition ($3d$); les ions ayant la même structure électronique que les éléments de transitions; les éléments de terres rares ($4f$) et les actinides, citons par exemple Mn^{2+}, Gd^{3+}, U^{4+} , un grand nombre de ces ions sont paramagnétique quand il forment un solide.
- c) Quelques composés ayant un nombre pair d'électrons, dont l'oxygène moléculaire et les radicaux organiques doubles.
- d) Les métaux. [47]

2.7.2 Le diamagnétisme

Sont des substances à susceptibilité magnétique négative dont tous les électrons sont appariés et le moment magnétique total est nul, cette propriété est liée à la structure électronique de tout atome ou molécule, dans la façon que sous l'action d'un champ magnétique extérieur, ces substances ont tendance à produire elles-mêmes une induction magnétique causée par déformation des orbitales selon la loi universelle de l'induction. Dans un matériau diamagnétique, tous les électrons sont appariés et le moment magnétique total est nul.

$$\oint_{\Gamma} E dl = -\frac{d}{dt} \oint_S B ds \quad (2.14)$$

de très faible amplitude, masqué en général par les autres formes de magnétisme comme le paramagnétisme, n'étant pas lié à un ordre, le diamagnétisme ne dépend pas de la température.

2.7.3 Le ferromagnétisme

Les matériaux dotés de la propriété ferromagnétique sont des substances susceptibles de présenter une aimantation macroscopique permanente même en absence de tout champ magnétique extérieur, ces matériaux sont relativement un peu nombreux ($Fe, Co, Ni, Mn, Gd, \dots$).

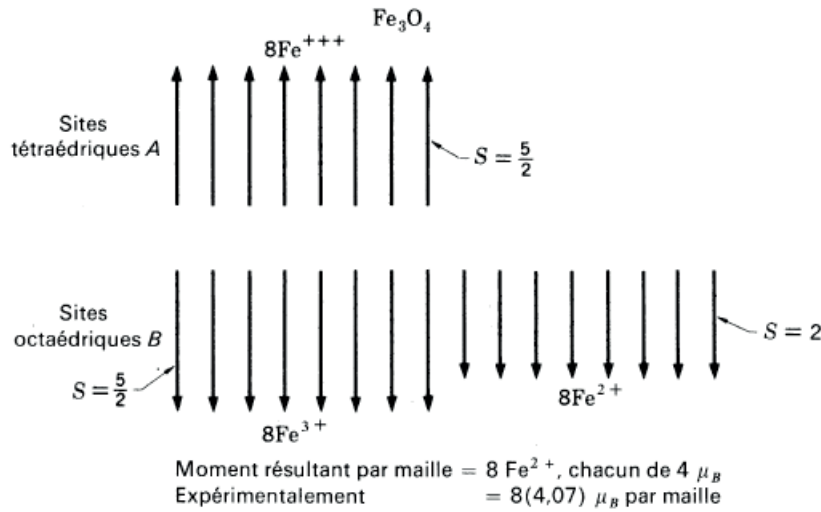
L'alignement des moments magnétiques des atomes dans le réseau entre eux est expliqué par le champ moléculaire de Weiss [56]

$$B_E = \lambda M \quad (2.15)$$

Chauffées à une certaine température appelée température du Curie, les substances ferromagnétiques perdent leurs propriétés magnétiques et se transforment en matériaux paramagnétiques, cette température est d'environ 1043 K pour le fer et 631 K pour le nickelé [57].

2.7.4 Le ferrimagnétisme

Dotés des propriétés similaires à celles des substances ferromagnétiques, la structure cristalline de ces ferrimagnétisme est divisée en des réseaux caractérisés chacun par un moment magnétique différent, il peut y avoir soit un nombre égal de sous-réseaux cristallins de directions opposées mais l'alignement magnétique d'un sous-ensemble peut être plus fort qui est le cas pour la magnétite [58] ou que le nombre de sous-réseaux cristallins d'une direction est plus important que le nombre dans l'autre direction voir figure (2.7.4), C'est le cas par exemple de la pyrrhotite [59]. Le ferrimagnétisme disparaît au dessus de la température de Curie.



: S

schéma des arrangements de spins dans la magnétite]Schéma des arrangements de spins dans la magnétite $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ montrant que les ions Fe^{3+} s'annulent mutuellement, ne laissant que les moments des ions Fe^{2+} [47].

2.7.5 L'antiferromagnétisme

La susceptibilité magnétique de ce type de substance est supérieure à 1, ils sont définies comme étant des substances ferrimagnétiques mais qui possèdent deux sous-réseaux antiparallèles et dont la somme de moments parallèles et antiparallèles est nulle.

L'antiferromagnétisme disparaît si on dépasse une certaine température appelée température de Néel, elle est estimée à 116 K pour MnO [60]. La susceptibilité magnétique est supérieure à 1 et présente un maximum pour la température de Néel T_N , sa dépendance avec la température suit la loi de Néel [61]:

$$\chi = \frac{c}{T \cdot \theta} \quad (T > T_N) \quad (2.16)$$

2.8 Les semi-conducteurs magnétiques dilués

Au cours de ces dernières années, un effort de recherche considérable a été consacré à l'élaboration de matériaux combinant des propriétés semi-conductrices et ferromagnétiques, l'approche qui a été privilégiée pour aboutir à ce but est les DMS. Un semi-conducteur magnétique dilué DMS (Diluted Magnetic Semiconductors) est un semi-conducteur en général de forme $A_{1-x}M_xB$ dans lequel une certaine quantité d'atomes A non magnétique du semi-conducteur est substitué par des atomes magnétiques $3d$ ou $4f$ comme le manganèse, le fer, le chrome, le cobalt, le vanadium, le nickel, manganèse et le gadolinium, ici x indique la fraction des atomes non magnétiques A.

L'introduction à volonté de ces impuretés magnétiques dans le semi-conducteur a pour but d'établir un courant de porteurs polarisé en spin, qui se caractérise par un excès de l'une des deux populations de porteurs présentes "spin up" ou "spin down" permettant de construire une électronique de spin.

Les premiers DMS étaient typiquement constitués d'une matrice semi-conductrice des groupes III-V, IV ou II- VI dans laquelle étaient diluées l'atome Manganèse Mn, ainsi le premier synthétisé fut l'arséniure d'indium dopé au Mn en 1992 [62] puis, de nombreux autres ont été fabriqués comme le GaMnAs [34], le ZnMnTe [63], le ZnCrTe [64] et le GaMnN [65].

Si les semi-conducteurs des groupes III-V, IV ou II- VI ont participé pleinement aux recherches, c'est parce que ceci est dû à la grande diversité de propriétés physiques qu'ils présentent, la majeure partie d'entre eux sont compatibles cristallographiquement, grands temps de vie des porteurs polarisés permettant leur transport sur plusieurs centaines de nanomètres et enfin le contrôle sur ces matériaux qui permet ajustement de gap, du paramètre de maille, des contraintes, en fonction des besoins.

Même pour les DMS les plus bien contrôlés, un inconvénient majeur de ces DMS qui fait interdire toute application « grand public » est qu'ils présentent tous à ce jour une température de Curie T_c plus basse que la température ambiante d'un record d'environ 300 K°, par exemple pour le matériau le plus étudié $Ga_{1-x}Mn_xAs$ on tend actuellement vers 190 K° [66], pour le matériau $Zn_{1-x}Cr_xTe$ on a rapporté une valeur de $300 \pm 10k$ pour $x=0.20$ [64], et 400 K° [67] dans Mn/Si.

Les recherches sur ces nouveaux matériaux pour l'électronique de spin, ne sont seulement qu'à leur début. Certes elles ont déjà abouti à l'obtention de matériaux présentant de très fortes polarisations en spin, de très grands temps de vie des porteurs de spin, ouvrant de nouvelles voies fascinantes et prometteuses d'applications, fournissant les briques élémentaires qui pourront être assemblées pour définir demain une électronique de spin encore plus performante.

2.9 les terres rares

On regroupe sous l'appellation « terres rares », les 15 éléments constitués du groupe des Lanthanides (le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le prométhéum, le samarium, l'euprimum, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'holmium, l'erbium, le thulium, l'ytterbium et le lutétium), allant du numéro atomique 57 (lanthane) à 71 (lutétium), rassemblés dans la classification périodique dans la colonne *Illa* (cinquième période), en-dessous de l'yttrium, et au dessus des actinides, auxquels s'ajoutent deux autres éléments le scandium et l'yttrium, de formules électroniques comparables et présentent peu de différences avec les Lanthanides voir figure (2.7).

1 H 1.007 - 1.009																	18 He 4.003		
3 Li 6.938 - 6.997	4 Be 9.012													5 B 10.80 - 10.83	6 C 12.00 - 12.02	7 N 14.00 - 14.01	8 O 15.99 - 16.00	9 F 18.99	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31													13 Al 26.98	14 Si 28.08 - 28.09	15 P 30.97	16 S 32.05 - 32.06	17 Cl 35.44 - 35.46	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 51.99	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.39(2)	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.96(5)	35 Br 79.90	36 Kr 83.80		
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.96(2)	43 Tc 98.90	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3		
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57 - 71 lanthanoids		72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 196.9	80 Hg 200.6	81 Tl 204.3 - 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 208.9	84 Po 209	85 At	86 Rn	
87 Fr	88 Ra	89 - 103 actinoids		104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn							
Lanthanoids		57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm 144.9	62 Sm 150.4	63 Eu 151.9	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 174.9			
Actinoids		89 Ac 227.0	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np 237.0	94 Pu 244.0	95 Am 243.0	96 Cm 247.0	97 Bk 247.0	98 Cf 251.0	99 Es 252.0	100 Fm 257.0	101 Md 258.0	102 No 259.0	103 Lr			

FIGURE 2.7: Les éléments terres rares (en vert) dans le tableau périodique [68].

La structure électronique des éléments de terres rares est caractérisée par les couches électroniques externes identiques $5s^25p^6$, tandis que la couche $4f$ interne qui peut contenir 14 électrons se remplit progressivement aux dépends de la couche $5d$, on écrit alors $[Xe]4f^{0...14}5s^25p^6$. Généralement les terres rares n'ionisent en ions trivalent à l'exception du cérium et de l'euprimum, elles perdent trois électrons dans les couches $5d$ et $6s$, faisant ainsi des électrons $4f$, les électrons les plus externes. Les rayons atomiques de ces ions diminuent régulièrement de $1.11 \text{ \AA}$ pour le cérium à $0.94 \text{ \AA}$ pour l'ytterbium, appelée fameuse "contraction des lanthanides" [47].

Outre leurs propriétés spectrales particulières, qui font des terres rares lanthanides des matériaux de choix en optique, ces éléments possèdent des propriétés magnétiques fascinantes qui élargissent l'éventail de leurs applications, pour l'ion de gadolinium Gd^{3+} qui nous s'intéresse, sa configuration électronique est $[Xe]4f^75s^25p^6$, la présence de ses sept électrons non appariés dans la couche f , qu'il lui confère un moment magnétique orbital nul ($S = 7/2, L = 0$) d'où le couplage spin-orbite peut être

négligé et un moment magnétique théorique très élevé, de 7.94 magnétons de Bohr (μ_B) comparé à celui de Fe^{3+} qu'il n'est que de 5.92 μ_B le rendant en fait une espèce de choix parmi les cations métalliques magnétiques dans un dopage.

Chapitre 3

Méthodes théoriques

3.1 La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

3.1.1 Introduction à la DFT

La DFT ou la théorie de la fonctionnelle de la densité est l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques, son efficacité a permis d'obtenir des résultats prédictif et précis pour un grand nombre de propriétés telle que la structure des bandes des solides. Les origines de cette théorie remonte aux travaux de Thomas (1926) [69] et Fermi (1928) [70] que leur on doit l'idée d'exprimer l'énergie totale d'un système comme une fonctionnelle de la densité totale des électrons. La forme simplifiée de la DFT est apparue dans la théorie de Hartree-Fock [71] lors des études systématique de quelques molécules en chimie quantique, toutefois le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle n'a été établi qu'en 1965 par les contributions de Hohenberg, Kohn et Sham [72, 73].

Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité, les observables d'un système quantique sont déterminées par la seule connaissance de la densité électronique de l'état fondamental au lieu de travailler avec une fonction d'onde de $3N$ variables qui avec quelques atomes, on peut atteindre un nombre au delà de toute espérance, cela a permis de surpasser la difficulté de résoudre l'équation de Schrödinger qui croissait exponentiellement à fur et mesure que le nombre d'atomes augmente.

Le chapitre qui suit va tenter d'exposer les différents éclairages théoriques sur cette théorie, et les grandes idées qui ont permis de surpasser les difficultés liées à ce concept en espérant « de lever un coin du grand voile ».

3.1.2 Équation de Schrödinger

Pour décrire les différentes propriétés d'un système quantique ou de la matière à l'échelle atomique dans son état fondamental, il est obligatoire de passer par la résolution de l'équation dite Schrödinger qui s'écrit dans la forme la plus courante (indépendante du temps):

$$H\psi = E\psi \quad (3.1)$$

postulée et formulée en 1926 par Erwin Schrödinger, c'est une équation fondamentale de la mécanique quantique comme la deuxième loi de Newton $\vec{F} = m\vec{\gamma}$ est à la mécanique classique. Dans cette équation ψ est appelé la fonction d'onde ou vecteur d'état du système et E son l'énergie totale, H est l'hamiltonien du système, on préférera l'écrire sous une forme allégée

$$H = T_e + T_n + U_{e-e} + U_{e-n} + U_{n-n} \quad (3.2)$$

avec

(0 Énergie cinétique des électrons et les noyaux

$$T_e + T_n = \sum_i^n -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_k^m -\frac{\hbar^2}{2m_k} \nabla_k^2 \quad (3.3)$$

(0 Énergie interaction coulombienne entre les électrons et les noyaux

$$U_{e-e} + U_{e-n} + U_{n-n} = \sum_{i<j} \frac{e^2}{|-j|} - \sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{|i-k|} + \sum_{i<j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|-j|} \quad (3.4)$$

Dans un système monoatomique à un électron comme l'atome d'hydrogène de masse m et de potentiel $V(r)$ l'équation de Schrödinger se simplifie en

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \psi = E\psi \quad (3.5)$$

On montre [74] que la fonction d'onde dans ce cas se met sous forme d'un produit de deux fonctions, l'une ne dépendant que de la coordonnée radiale appelée fonction radiale et l'autre dépendant des coordonnées angulaires (harmoniques sphériques) d'où:

$$\psi(r, \theta, \phi) = \frac{1}{r} P(nl, r) Y_{lm_l}(\theta, \phi) \quad (3.6)$$

La résolution de l'équation de Schrödinger est complexe et en toute rigueur cette équation ne peut être résolue analytiquement que pour un nombre limité de cas comme le modèle des électrons libres, l'oscillateur harmonique et l'atome d'hydrogène

cela est due à la présence des différentes interactions, dans tous les autres cas il est nécessaire de faire certains nombres d'approximations.

3.1.3 Approximation de Born-Oppenheimer

l'approximation de Born-Oppenheimer [75] formulée en 1927 est la plate-forme de toutes les méthodes quantiques qui sont conçues pour résoudre l'équation de Schrödinger (3.1), elle se repose sur l'idée que le mouvement des électrons est si rapide que celui des noyaux qu'ils peuvent s'adapter presque instantanément au déplacement de ces derniers, et inversement pendant ce temps très court mis par les électrons à se déplacer, les noyaux étant lourds n'auront plus le temps de bouger comme s'ils apparaissent immobiles, on dit que les électrons s'adaptent adiabatiquement aux mouvements des noyaux.

Les noyaux étant fixes alors, d'après les notations de l'équation (3.2) on a :

$$\begin{cases} T_n = 0 \\ U_{n-n} = \text{constante} \end{cases} \quad (3.7)$$

Si on considère que la fonction d'onde $\psi(R, r)$ solution de l'équation de Schrödinger peut être approximativement écrite sous la forme de produit d'une fonction $\psi_n(R)$ qui ne dépend que des positions des noyaux par une autre $\psi_e(r)$ qui ne dépend que des positions des électrons, l'équation de Schrödinger s'écrit alors:

$$H\psi(R, r) \approx E\psi_n(R)\psi_e(r) \quad (3.8)$$

Le système complexe de départ sous l'approximation de Born-Oppenheimer peut se découpler en deux sous-systèmes l'un pour les électrons

$$H_e\psi_e(r) = E_e(R)\psi_e(r) \quad (3.9)$$

l'autre pour les noyaux

$$H_n\psi_n(R) = E_n(R)\psi_n(R) \quad (3.10)$$

L'équation (3.9) est une équation semblable à celle de l'équation Schrödinger mais pour un système purement électronique qu'on préférera d'ailleurs de l'écrire sous la même forme c'est à dire:

$$H\Psi(r_1, r_2, ..r_N) = E\Psi(r_1, r_2, ..r_N) \quad (3.11)$$

Bien que simplifiée par rapport à l'équation d'origine, l'équation de Schrödinger électronique (3.11) reste analytiquement insoluble pour les systèmes à plus d'un seul électron d'où la nécessité d'introduire des méthodes d'approximations où les calculs sont possibles. De nombreuses méthodes existent, nous aborderons dans ce qui suit

sur quelques unes: le modèle de Thomas-Fermi, la méthode du champ auto-cohérent de Hartree et les perfectionnement apportés par Fock, Slater et d'autres.

3.1.4 Modèle de Thomas-Fermi

Issue de celui de Bohr mais plus amélioré, le modèle atomique de Thomas-Fermi est un modèle qui a la particularité d'être historiquement l'un des premiers modèles qui a utilisé comme variable fondamentale pour la description de l'atome la densité électronique $\rho(r)$ au lieu de la fonction d'onde $\psi(r)$, inventé dans les années 30 [76], la preuve théorique n'étant apportée qu'après plus tard dans les années 60 par Hohenberg et Kohn.

Le modèle de Thomas-Fermi est un modèle statistique qui se base sur des considérations non relativistes, il assimile le nuage électronique des N électrons constituant avec un noyau de charge Ze un atome ou un ion à un gaz homogène et uniforme d'électrons n'interagissant pas entre eux.

Pour un noyau lourd de numéro atomique Z correspondant au nombre d'électrons de masse m et de charge $-e$, la densité volumique des charges due au noyau et aux électrons $\rho(r)$ est liée au potentiel électrostatique ϕ par l'équation de Poisson:

$$\nabla^2 \phi = -\frac{\rho(r)}{\epsilon_0} \quad (3.12)$$

Cette fameuse équation prend la forme [77]:

$$\frac{d^2 \chi}{dx^2} = \frac{1}{x^{1/2}} \chi^{3/2} \quad (3.13)$$

avec les conditions aux limites:

$$\chi(0) = 1 \quad (3.14)$$

$$\chi(\infty) = 0 \quad (3.15)$$

C'est une équation différentielle de second ordre, universelle c'est à dire applicable pour tous les atomes car elle ne dépend pas de Z , et elle ne peut être résolue que numériquement. Les valeurs de la fonction de Thomas-Fermi sont tabulées dans beaucoup de références comme [78].

Bien qu'il est simple, ce modèle est non réaliste et donne des résultats numériques qui sont en médiocre accord avec l'expérience, par exemple il sous-estime trop le potentiel d'ionisation tandis qu'il surestime l'énergie de cohésion [79], il reste assez rudimentaires et n'est plus guère utilisés, cependant il mérite d'être un banc d'essai et une introduction aux autres méthodes plus évoluées.

3.1.5 Le champ auto-cohérent de Hartree

Dans ce modèle dit « méthode à champ auto-cohérent » de Hartree [80] pour un système à N électrons, on considère que chaque électron est supposé se déplacer dans le potentiel moyen produit au point où il se trouve par les $N - 1$ autres électrons et les noyaux, ce potentiel est dit potentiel à champ moyen.

Pour un système simple de deux électrons (Hélium), l'électron 1 est présumé de se déplacer dans le champ du noyau de charge Ze combiné avec le champ de l'électron 2 de densité de charges $\rho_2(r)$, dynamiquement l'électron 1 est gouverné par l'équation de Schrödinger à une seule particule :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(r; \psi_2) \right\} \psi_1(r) = \epsilon_1 \psi_1(r) \quad (3.16)$$

en inter-changeant les indices 1 et 2, la fonction d'onde de l'électron 2 doit satisfaire à une équation analogue.

La situation de haut peut être facilement généralisée pour N électrons, dans ce cas chaque électron se meut dans un potentiel du au noyau et $N - 1$ autres électrons conduisant à N équations couplées:

$$\mathcal{H}_i^{eff} \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad ; \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (3.17)$$

ou

$$\mathcal{H}_i^{eff} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N) \quad (3.18)$$

et

$$U(\psi_1, \dots, \psi_N) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \sum_{j \neq i} e^2 \int dr' \frac{|\psi_j(r')|^2}{4\pi\epsilon_0 |r - r'|} \quad (3.19)$$

Les équations différentielles (3.17) sont connues par les équations de Hartree, elles ont la particularité d'être couplées et la résolution de ce type d'équations nécessite un procédé itératif, d'où l'acronyme SCF pour *self-consistent field*.

Bien que ce modèle a donné des résultats remarquables, il souffre de deux défauts essentiels qui est de ne pas respecter le principe de Pauli interdisant de placer au delà de deux électrons dans le même orbitale, et de négliger les effets d'échange entre électrons, ainsi la localisation d'un électron dans un endroit donné est conditionnée par la distribution électronique des $N-1$ électrons restant.

3.1.6 Le champ auto-cohérent de Hartree-Fock-Slater

Pour décrire complètement l'électron, sa fonction d'onde en plus des coordonnées spatiales doit aussi inclure une autre grandeur "spin", ce nombre quantique ne peut acquérir que deux valeurs possibles $1/2$ et $-1/2$, la spécification de ce spin est fait en introduisant deux fonctions orthonormales $\alpha(s)$ et $\beta(s)$ dans la fonction d'onde, l'électron sera donc décrit par la fonction d'onde spin-orbitale:

$$\phi(x) = \psi(r) \begin{cases} \alpha \\ \beta \end{cases} \quad (3.20)$$

ou les trois coordonnées spatiales et la coordonnée de spin sont désignées par x , et la solution de l'équation (3.9) prendra la forme:

$$\Psi_H(x_1, x_2, \dots, x_N) = \phi_1(x_1) \cdot \phi_2(x_2) \dots \phi_N(x_N) \quad (3.21)$$

Une autre contrainte pour la forme d'onde possible est quelle doit obéir au postulat de symétrisation [54], les particules pour lesquelles les vecteurs d'états sont symétriques sont appelées bosons (spin entier ou nul), dans le cas antisymétrique on parle de fermions (spin demi-entier), il on découle que pour un système composé d'électrons la permutation (c'est-à-dire l'échange de numérotation) de deux particules ne modifient pas le système mais fait seulement changer le signe du vecteur d'onde

$$\Psi(x_1, x_2, \dots) = -\Psi(x_2, x_1, \dots) \quad (3.22)$$

Dans ces conditions, la solution exacte du système à deux électrons, sera après normalisation des fonctions

$$\Psi_{HF}(x_1, x_2) = 2^{-1/2}(\phi_1(x_1)\phi_2(x_2) - \phi_1(x_2)\phi_2(x_1)) \quad (3.23)$$

et qui par substitution directe $x_1 = x_2$ dans cette expression, que le principe d'exclusion de Pauli selon lequel les électrons ne peuvent occuper à plusieurs le même état quantique est bien vérifié.

Pour un système à N , une généralisation de l'équation (3.23) sous forme matricielle connue par déterminant de Slater [81]

$$\Psi_{HF}(x_1, x_2, \dots, x_N) = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_2(x_1) & \dots & \phi_N(x_1) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(x_N) & \phi_2(x_N) & \dots & \phi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (3.24)$$

En utilisant le principe variationnel, Fock [82] abouti à la forme généralisée de Hartree

$$\mathcal{H}_i^{eff} \phi_i(x) = \epsilon_i \phi_i(x) \quad ; \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (3.25)$$

l'hamiltonien effectif de Hartree-Fock ou opérateur de Fock noté dans les littératures par $\hat{F}$ a pour expression

$$\mathcal{H}_i^{eff} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \sum_{j \neq i} \int dx' \phi_j^*(x') \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r - r'|} (1 - \mathcal{P}_{ij}) \phi_j(x') \quad (3.26)$$

Les équations (3.25) ne peuvent être résolues que par une procédure auto-consistante dans laquelle on utilise une fonction de teste ϕ_i pour calculer l'opérateur de Fock $\hat{F}$ et utiliser le résultat pour calculer de nouvelles ϕ_i , ces itérations vont se suivre jusqu'à trouver des orbitales satisfaisantes.

Dans la plupart des cas, la méthode Hartree-Fock donne typiquement des résultats satisfaisants par exemple l'énergie peut atteindre 99 % de l'énergie exacte, mais comme en pratique on ne s'intéresse pas à l'énergie, mais à des différences d'énergie dans ce cas, le 1 % d'énergie manquant peut faire toute la différence [83]. Ce défaut de surestimation d'énergie dans cette méthode est due au traitement inadéquat de la corrélation entre les mouvements des électrons, un problème qui se trouve difficile à traiter théoriquement et qu'on appelle la corrélation électronique, celle ci étant définie comme la différence entre l'énergie exacte et l'énergie de Hartree-Fock [84].

3.2 Les méthodes DFT

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une approche totalement différente des approximations précédentes reposant sur la détermination de la fonction d'onde. Elle repose sur le fait qu'il n'est pas nécessaire de connaître la fonction d'onde de N électrons du système pour calculer l'énergie et les propriétés de l'état fondamental mais seulement la densité. Les méthodes DFT font des approximations sur l'opérateur hamiltonien et calculent exactement la densité associée.

3.2.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

La DFT repose sur deux théorèmes énoncés par Hohenberg et Kohn [72] :

Théorème 1 Dans un système de N électrons en interaction dans un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$, sa densité électronique $\rho_0(\vec{r})$, détermine de façon unique ce potentiel.

Il on découle, que toutes les propriétés du système sont déterminées seulement à partir de $\rho_0(\vec{r})$. La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.27)$$

où $\int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}$ représente l'interaction électrons-noyaux, et $F[\rho(\vec{r})]$ est une fonctionnelle de la densité englobant les contributions cinétiques et coulombiennes

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] = E_{Hartree}[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (3.28)$$

Où le terme $T[\rho(\vec{r})]$ dans l'expression (3.28) est l'énergie cinétique du système électronique, $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$ est le terme d'interaction électrons-électrons qui se scinde en énergie de Hartree et en énergie échange et de corrélation.

Cette fonctionnelle n'a une forme explicite connue, car les expressions de l'énergie cinétique et l'énergie d'échange et de corrélation ne sont pas connues exactement.

Théorème 2 *Pour un potentiel extérieur donné et un nombre d'électrons fixé, la vraie densité de l'état fondamental c'est celle qui minimise l'énergie $[\rho(\vec{r})]$.*

qui se traduit par

$$\left. \frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \right|_{\rho(\vec{r})=\rho_0(\vec{r})} = 0 \quad (3.29)$$

Si la fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$ est connue, alors, il sera relativement facile par un calcul variationnel de déterminer l'énergie totale et depuis la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné, malheureusement les théorèmes de Hohenberg-Kohn n'offrent pas une telle possibilité, même si l'existence et le caractère univoque de $F[\rho(\vec{r})]$ sont en fait garantis, ils ne fournissent aucune indication sur la forme. Approximer $F[\rho(\vec{r})]$ est alors le problème fondamental de la DFT.

3.2.2 Le formalisme de Kohn-Sham

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn démontrent que, connaissant la densité de l'état fondamental, on peut obtenir toutes les propriétés du système dans un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$. Cependant, sans avoir recours à des approximations de l'équation de Schrödinger, obtenir cette densité de l'état fondamental est, en pratique, impossible pour un système atomique moindrement complexe (plus de quelques atomes). En effet, il est présentement impossible de calculer la partie cinétique d'un système d'électron interagissant, puisque nous ne connaissons pas les fonctions d'onde de ce système. Dans un même ordre d'idée, l'interaction électron-électron se complexifie grandement avec le nombre de particule et l'évaluation de ce terme devient lui aussi impraticable.

Dans le but de trouver une approche pour la fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$, Kohn-Sham [85] ont l'idée de remplacer le système réel de N particules en interaction par un système fictif de particules indépendants, évoluant dans un potentiel effectif $V_{KS}(\vec{r})$, qui donne la même densité électronique de l'état fondamental que le vrai système. Sachant que la densité électronique nous donne accès à toute l'information d'un agencement atomique, cette substitution d'un hamiltonien par un autre sans modification de la densité $\rho(\vec{r})$ ne change pas, a priori, les propriétés du système à étudier.

Toutes les interactions à N particules seront contenues dans une fonctionnelle d'échange et de corrélation dépendant de la densité électronique donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\psi_{KS}^i(\vec{r})|^2 \quad (3.30)$$

l'équation de Schrödinger du système fictif prendra la forme

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + V_{KS}(\vec{r})\right)\psi_{KS}^i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_{KS}^i(\vec{r}) \quad (3.31)$$

le potentiel effectif $V_{KS}(\vec{r})$ est obtenu par un calcul variationnel, et prend la forme :

$$V_{KS}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} + V_{ext}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) \quad (3.32)$$

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto cohérente, l'ensemble des équations (3.31), appelés équations de Kohn-Sham avec le potentiel effectif de l'expression (3.32) qualifié de local, puisqu'il ne dépend que de r . Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation $V_{xc}(\vec{r})$, qui est une fonctionnelle de la densité demeure inconnue et nécessite l'introduction de certaines approximations, quelques fonctionnelles tentant de se rapprocher de celle-ci seront présentées ci-dessous.

3.2.3 Les fonctionnelles d'échange-corrélation

L'expérience pratique montre que la qualité de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT repose sur la précision de la description du potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}(\vec{r})$, relié à des contributions quantiques, c'est pour cette raison que les chercheurs essaient de mieux décrire ce dernier.

Historiquement, c'est l'approximation de la densité locale introduite par Kohn et Sham (LDA pour Local Density Approximation en anglais) qui a apporté les premiers résultats concluants. Dans le but d'accroître la description du potentiel, de nouvelles fonctionnelles sont apparues, les fonctionnelles GGA (pour Gradient Generalized Approximation en anglais) et plus récemment, méta-GGA et les fonctionnelles hybrides.

3.2.4 L'approximation locale de la densité : L(S)DA

Les fonctionnelles LDA sont basées sur l'approximation du modèle du gaz uniforme d'électrons, cette approximation très bien adaptée aux métaux, consiste à diviser l'espace en éléments de volume infinitésimaux dans lesquels la densité est considérée comme constante. On peut exprimer cette énergie d'échange-corrélation comme

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}(\rho) d^3r \quad (3.33)$$

On décompose ensuite l'énergie d'échange-corrélation ϵ_{xc} comme la somme des contributions d'échange ϵ_x et de corrélation ϵ_c . Dans les conditions du gaz uniforme d'électrons, l'expression de l'énergie d'échange est connue de manière exacte

$$\epsilon_c[\rho(r)] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{1/3} \quad (3.34)$$

d'après la fonctionnelle d'échange de Dirac [86], pour l'énergie de corrélation une expression la plus couramment utilisée et celle proposée par Vosko, Wilk, Nusair [87] (VWN) à l'aide de calculs quantiques de Monte Carlo.

Son extension aux systèmes de spins polarisés, prend le nom de LSDA (Local Spin Density approximation). La fonctionnelle d'échange-corrélation distingue les densités de spin haut α et bas β sous la forme :

$$E_{xc}^{LSD}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho_\alpha, \rho_\beta) d^3r \quad (3.35)$$

et l'énergie d'échange

$$\epsilon_c^{LSDA}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = -3 \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} [\rho_\uparrow^{3/4} + \rho_\downarrow^{3/4}] \quad (3.36)$$

Bien que cette approximation a permis d'obtenir dans de très nombreux cas une précision équivalente, voire meilleure, que l'approximation de Hartree-Fock, elle a néanmoins échoué en plusieurs domaines, elle donne par exemple, une très mauvaise estimation du gap des isolants et des semi-conducteurs, de plus les distances de liaison à l'équilibre sont toujours sous-estimées.

3.2.5 L'approximation du gradient généralisé : GGA

L'approximation du gradient généralisé GGA [88, 89] était conçue pour améliorer et pallier les défauts de LDA et LSD, en introduisant non seulement la densité mais également la dérivée de cette densité $\nabla\rho(r)$ dans l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation (Generalized Gradient Approximation). Cette façon de procéder est souvent considérée comme une approche non local. La fonctionnelle d'échange et corrélation est exprimée par:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r$$

En dehors de la dépendance des dérivées de la densité, la fonctionnelle d'échange-corrélation GGA est très semblable à la fonctionnelle LDA, mais contrairement à cette dernière, il existe de nombreuses expressions. On peut distinguer celle qui sont des corrections ou de nouvelles formulations de l'énergie d'échange, les plus étulisée PW91 (Perdew et Wang) [90, 91], PBE (Perdew, Burke et Ernzerhof) [92, 93], la fonctionnelle d'énergie d'échange de la GGA est donnée sous la forme:

$$E_x^{GGA}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3} F[s(r)] dr \quad (3.38)$$

où $F(s)$ est appelé facteur de perfectionnement, en général les corrections du terme de corrélation sont beaucoup plus complexes à formuler que celles au terme d'échange, même si leur influence sur les propriétés structurales et électroniques des systèmes étudiés est beaucoup moins significative que celle de l'échange, il n'en demeure pas moins que leur prise en compte se révèle absolument indispensable à l'obtention de résultats quantitativement satisfaisants.

Plus récemment, on a vu apparaître des fonctionnelles dite méta-GGA [94] qui en plus du gradient de la densité incorporent la dérivée seconde de la densité $\nabla^2 \rho$.

Dans de nombreux cas, l'approximation GGA permet d'obtenir de meilleurs résultats que la LDA pour les énergies totales, les énergies de cohésion, les volumes à l'équilibre, mais elle a tendance à surestimer les paramètres de maille et sous-estimer le module de compression, toutefois elle décrit très mal les systèmes à fortes corrélations (bandes d ou f).

3.2.6 L'approximation modifiée du potentiel Becke et Johnson mBJ

Le potentiel d'échange de Becke et Johnson modifiée (mBJ) était proposé par Tran et Blaha [95] pour corriger la sous-estimation des énergies de gap lors de l'utilisation du potentiel Becke et Johnson combiné au potentiel de corrélation de la LDA. Ce potentiel qui aussitôt était implémenté de manière cohérente ou self consistent dans la dernière version du code Wien2k a la forme:

$$v_x^{mBJ}(r) = cv_x^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t(r)}{\rho(r)}} \quad (3.39)$$

ou $v_x^{BR}(r)$ est le potentiel de Becke-Roussel [96] qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange, t est la densité de l'énergie cinétique donnée par

$$t(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla \psi_i^*(r) \cdot \nabla \psi_i(r) \quad (3.40)$$

et $c = -0.012 + 1.023\sqrt{\bar{g}}$ et $\bar{g}$ une moyenne exprimée par

$$\bar{g} = \frac{1}{V_{cell}} \int \frac{1}{2} \left(\frac{|\nabla \rho^\uparrow(r)|}{\rho^\uparrow(r)} + \frac{|\nabla \rho^\downarrow(r)|}{\rho^\downarrow(r)} \right) d^3r \quad (3.41)$$

ou V_{cell} est le volume de la cellule unitaire du système.

Si $c=1$, le potentiel d'échange de Becke et Johnson est reproduit, mais en variant ce paramètre pour un matériau donné, il a été observé que pour plusieurs matériaux, l'énergie gap augmente d'une façon monotone par rapport à c , pour les matériaux à faible gap, le paramètre la valeur de c qui mène à un accord parfait par rapport à l'expérience s'étend de 1.1 à 1.3, alors que pour les matériaux à large gap, sa valeur varie de 1.4 à 1.7.

Des calculs sur des solides ont montré que le potentiel d'échange et de corrélation semi-local de Becke-Johnson (mBJ) et sa forme modifiée proposée par Tran et Blaha conduit à une meilleure description des largeurs de bande interdite de semi-conducteurs et des isolants par rapport à la méthode LDA et GGA, à titre indicatif, les résultats LDA et mBJ-LDA de l'énergie de gap calculées par Tran et Blaha ont été comparés à d'autres résultats théoriques et expérimentaux voir la figure (3.1) , pour quelques matériaux qui sont utilisés pour tester la fiabilité du potentiel mBJ.

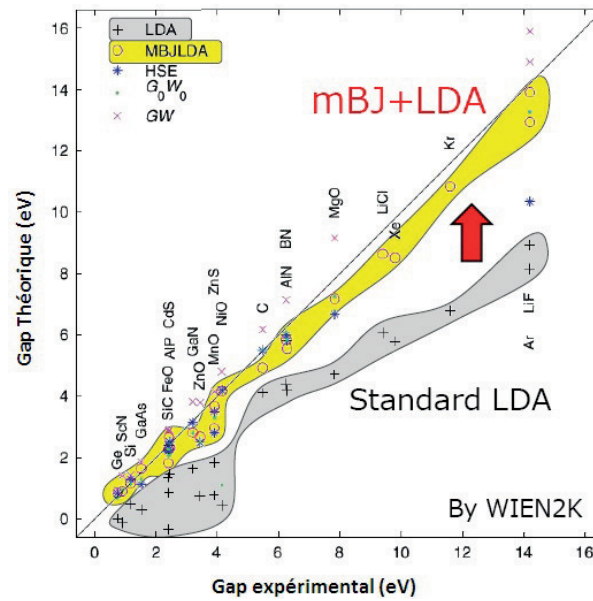


FIGURE 3.1: Valeurs théoriques de l'énergie de gap comparées à d'autres valeurs LDA GW,HSE et expérimentales. [95]

3.2.7 Les approximations LDA+U et GGA+U

Malgré les succès retentissants qu'a porté l'approximation LDA lors du traitement des métaux alcalins, cette dernière s'est heurtée à sonder l'état fondamental de certains matériaux tel les oxydes d'actinides, de métaux de transitions et les terres rares. Dans de tels systèmes, les bandes de type $3d$ et $4f$ peuvent présenter de très fortes corrélations entre les électrons qui les obligent de passer d'un site à un autre sur le réseau cristallin. C'est la compétition entre le mouvement des électrons et leur répulsion coulombienne qui détermine le caractère métallique ou isolant du

matériau.

Afin de décrire ces systèmes fortement corrélés, le modèle de Hubbard [97, 98] est utilisé, c'est un modèle simple visant à décrire des électrons en interaction mutuelle dans un solide cristallin. « Pour un système simple formé d'un atome isolé, si on suppose que l'énergie apportée par un électron supplémentaire à un atome est ϵ_0 , en ajoutant un deuxième électrons sur le même atome apportera une énergie plus élevée que ϵ_0 d'une quantité U qui représente la répulsion coulombienne entre le premier et le deuxième électron, l'énergie totale de l'ion doublement négatif est alors $2\epsilon_0 + U$. U peut varier considérablement selon les atomes de 1 eV et plus de 10 eV. Cette modélisation très simple des interactions coulombiennes est connue sous le nom de modèle Hubbard » [99].

Les calculs se font par ajout d'un terme d'interaction Coulombien E_U [100] pour les orbitales corrélées, exprimé à partir de paramètres de Coulomb écranté U et d'échange J qui peuvent être extraits de données spectroscopiques expérimentales [101] ou calculés *ab initio*, cependant l'introduction de ce terme de corrélation conduit à des calculs assez lents demandant des machines puissantes.

3.2.8 Résolution auto-cohérente des équations de Kohn et Sham

La résolution des équations de Kohn-Sham se fait d'une manière itérative, en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérente (Self-consistent field), la procédure habituelle est illustrée par l'organigramme de la figure (3.2).

Le calcul s'amorce par la donnée d'une structure cristalline, pour chaque type d'atome de cette structure donnée, on calcule la densité de charge. Ces densités vont être ensuite superposées à une densité du cristal qu'on appelle ρ_{in} .

A partir de ρ_{in} , on calcule le potentiel effectif $V_{KS}(\vec{r})$ en résolvant numériquement l'équation de Poisson. Ce potentiel est ensuite injecté dans les équations de Kohn-Sham (3.31), que l'on résout, les fonctions d'état ψ_i (orbitales de Kohn et Sham,) ainsi obtenues sont utilisées dans la construction d'une nouvelle densité notée ρ_{out} par l'équation (3.30). On établit ensuite un test en comparant les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} , si elles sont différentes on détermine un nouveau ρ_{in} en mélangeant les deux selon l'équation

$$\rho_{in}^{n+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^n + \alpha \rho_{out}^n \quad (3.42)$$

l'exposant n ou $n+1$ font référence au numéro de l'itération et α est un paramètre de mélange, qui doit être suffisamment petit pour atteindre la convergence. La procédure auto-cohérente a de fait converge quand ρ_{out} est égal à ρ_{in} . La densité de charge ainsi obtenue correspond au minimum de l'énergie totale du système.

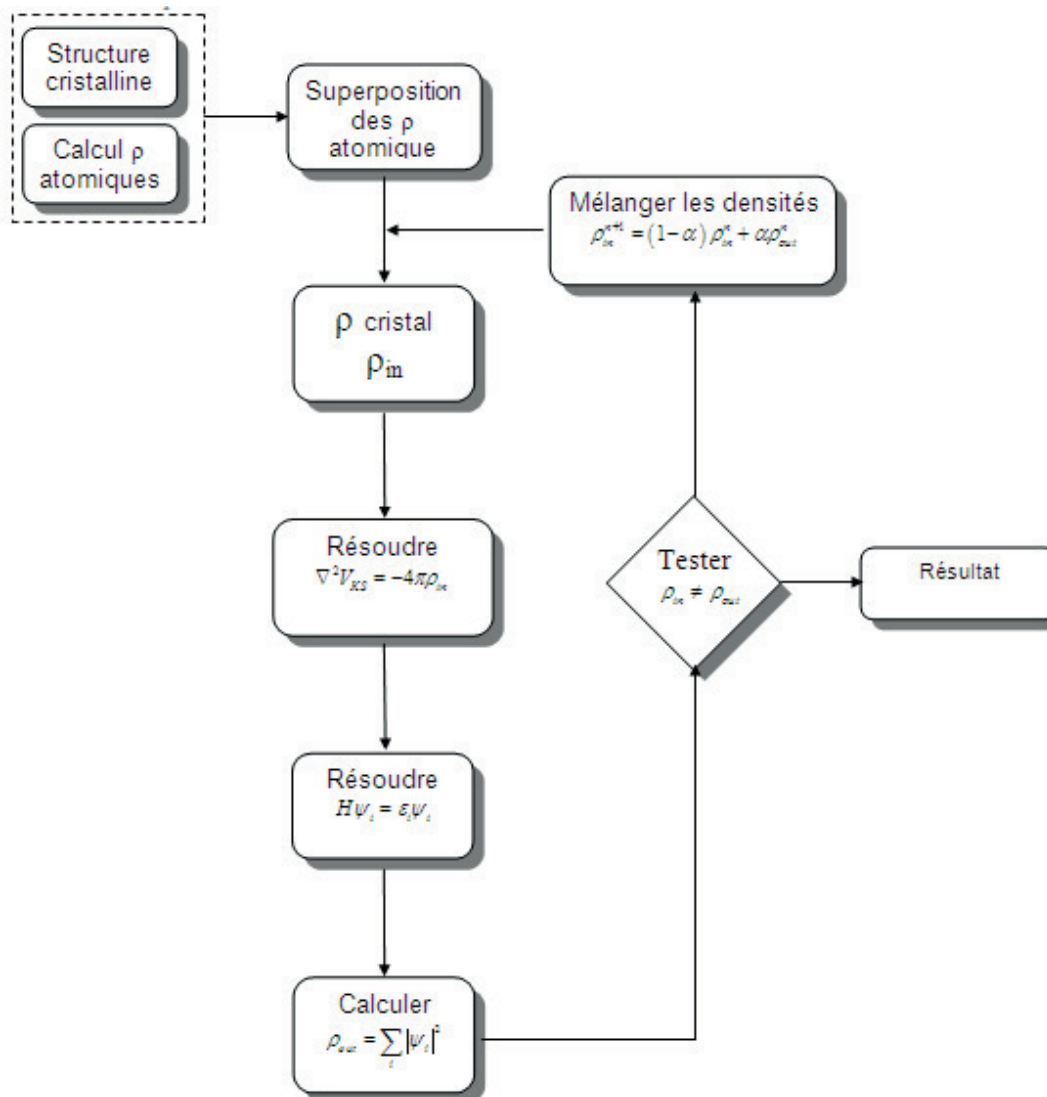


FIGURE 3.2: Schéma général de la procédure d'autocohérence du calcul de la densité de charge de l'état fondamental du système.

3.3 La méthode FP-LAPW

3.3.1 Introduction

Il existe plusieurs méthodes de calculs de la structure de bande, qui sont classées en trois principaux types selon qu'ils requièrent des résultats expérimentaux ou des données fondamentales¹:

- Les méthodes empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.
- Les méthodes semi-empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.
- Les méthodes de premier principe pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

Le point commun des méthodes de calculs de structures électroniques est la résolution des équations de Kohn et Sham de façon auto-cohérente. Leurs spécificités respectives se situent au niveau de la façon de représenter le potentiel et la base.

Parmi les approches qui donnent des résultats plus au moins exactes est la méthode linéaire de potentiel total à base des ondes planes augmentées (FP-LAPW), développée par Andersen [103], qui résulte fondamentalement d'une modification améliorée de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [104] dont nous exposerons quelques aspects.

3.3.1.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Pour décrire le potentiel cristallin, Slater [105] a introduire l'approximation dite de Muffin-tin, qui se base sur l'idée de considérer le cristal comme étant formé d'un ensemble de régions sphériques centrées sur les sites atomiques, séparées par des espaces vides appelées régions interstitielles voir figure (3.3), qui on découle que les fonctions d'onde du cristal seront développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères et ondes planes dans la région interstitielle.

Les deux régions sphériques et interstitielles sont définies par les fonctions d'ondes ϕ_I et ϕ_S :

$$\begin{aligned}\varphi_S(r) &= \sum_{lm} A_{lm} u_l^\alpha(r, E_l) Y_{lm} \\ \varphi_I(r) &= \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r}\end{aligned}\tag{3.43}$$

¹Ce développement qui va suivre est inspiré en grande partie de la thèse EL-AHMAR YAMINA [102]

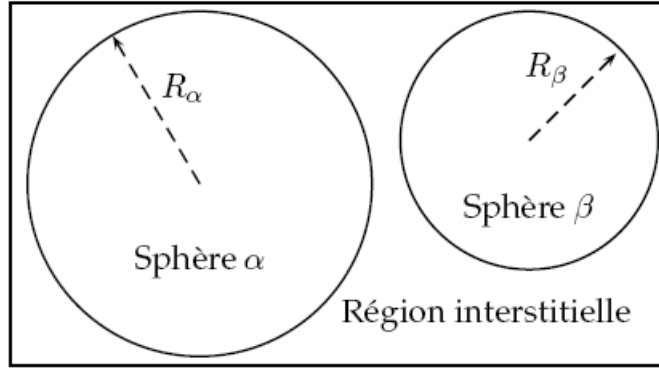


FIGURE 3.3: Représentation de la partition de l'espace suivant la méthode APW.

Où Ω est le volume de la cellule, C_G et A_{lm} sont des coefficients d'expansion, r est la position en coordonnées polaires à l'intérieur de la sphère, k est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ), G vecteur de l'espace réciproque, et u_l est la solution numérique de la partie radiale de l'équation de Schrödinger reliée à l'énergie E_l par :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r u_l(r) = 0 \quad (3.44)$$

Avec $V(r)$ est la composante sphérique du potentiel. Cette équation définit la fonction radiale orthogonale à n'importe quel état propre du même Hamiltonien qui disparaît à la frontière des sphères. Le chevauchement de ces dernières est construit à partir de

$$(E_2 - E_1) r u_1 u_2 = u_2 \frac{d^2 r u_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2 r u_2}{dr^2} \quad (3.45)$$

avec u_1 et u_2 sont les solutions radiales aux différentes énergies E_1 et E_2 respectivement. Slater introduit une modification à ce choix particulier présentant les ondes planes comme solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Cette approximation du potentiel, appelée l'approximation muffin-tin (MT). Il est toujours nécessaire que les représentations définies dans les expressions (3.48) soient continues sur les limites des sphères. Ainsi, les A_{lm} doivent être définis en termes des C_G et complètement déterminé par les coefficients d'ondes planes

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} u_l(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|k + g R_\alpha|) Y_{lm}^*(k + g) \quad (3.46)$$

Les fonctions qui sont données par G et qui possèdent les deux formes : dans la région interstitielle se comporte comme des ondes planes et dans la région de la sphère sont augmentées par les fonctions radiales sont appelées des ondes planes augmentées (APWs).

Parmi les problèmes qui rencontre la méthode APW en citera :

- (i) Le manque de la liberté variationnelle du à la fixation de E_l conduit à ce que les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenues par une seule diagonalisation.
- (ii) Dans l'équation (3.46) la relation du coefficient d'adaptation A_{lm,u_l} apparaît dans le dénominateur, et on peut trouver des valeurs du paramètre d'énergie E_l pour lequel u_l disparaît sur la limite de la sphère. Par suite les énergies, les ondes planes et les fonctions radiales deviennent découplées. D'autre part, quand les bandes apparaissent près des asymptotes, ceci entraînera des difficultés numériques : C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote.

3.3.2 La Méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW)

En 1975, Andersen [103] a proposé la méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW), dans laquelle les fonctions de base et leurs dérivées sont continues par adaptation à la fonction radiale et sa dérivée, avec la fixation du paramètre E_l . Ce choix résous les problèmes rencontrés dans la méthode APW. Car le problème était que les $u_l^\alpha(r, E)$ doivent être construits à l'énergie propre $E = \varepsilon_n^k$ de l'état propre recherché. Il serait utile de récupérer u_l^α parmi les quantités connues. C'est exactement ce que la méthode d'onde plane linéarisé augmentée permet de faire. En effet si on a calculé le u_l^α pour une certaine énergie E_i alors on peut faire un développement de Taylor

$$u_l(\varepsilon_k^n, r) = u_l(E_i, r) + (\varepsilon_k^n - E_i) \frac{\partial u_l(r, E)}{\partial E} + o[(\varepsilon_k^n - E_i)^2] \quad (3.47)$$

Substituer les deux premiers termes du développement et les remplacer dans la APW pour l'énergie E_0 fixe, donne définition à LAPW. Mais il reste à déterminer la différence d'énergie $(\varepsilon_k^n - E_i)$ et le coefficient B_{lm} qu'on va introduire :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \in I \\ \sum_{lm} [A_{lm} u_l(r, E_i) + B_{lm} \dot{u}_l(r, E_i)] \Upsilon_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (3.48)$$

On constate bien vite que si le paramètre E_l est égal à la valeur ε_k^n nous nous trouvons dans la méthode des ondes planes augmentées. La condition d'orthogonalité des fonctions augmentées $[A_{lm} u_l(r)]$ et $[B_{lm} \dot{u}_l(r)]$ aux états du coeur est satisfaite uniquement si ces états du coeur ont le même paramètre d'énergie, donc la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) est très liée au choix de E_i . Ainsi, la synthèse des fonctions de base LAPW consiste à :

- 1) La détermination des fonctions radiales et leurs dérivées,
- 2) La détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont les conditions aux limites.

3.3.3 de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FPLAPW) [106] aucune approximation n'est faite sur la forme du potentiel voir figure (3.4), ni sur la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques sphériques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom «Potentiel total».

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_k V_k e^{ikr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm} Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (3.49)$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme:

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_k \rho_k e^{ikr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm} Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (3.50)$$



FIGURE 3.4: (a) Potentiel muffin-tin, (b) Potentiel complet.

3.4 Le code WIEN2K

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN, un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [107]. Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97 [108], qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2K [109]. L'organigramme de celui-ci est représenté schématiquement dans la figure (3.4.2). Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN sont liés par le C-SHELL SCRIPT. La procédure de calcul passe par trois étapes :

3.4.1 L'initialisation

Elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ... Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires qui génèrent :

nn : un sous-programme permettant de vérifier les distance entre plus proches voisins et les positions équivalentes ainsi que de déterminer le rayon atomique de la sphère.

lstart: il permet de générer les densités atomiques.

symmetry: il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

kgen : il génère le nombre de points k dans la zone de Brillouin.

dsart : il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent.

3.4.2 Le calcul auto-cohérent (ou self-consistant)

Dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont :

lapw0 : il génère le potentiel pour le calcul de la densité.

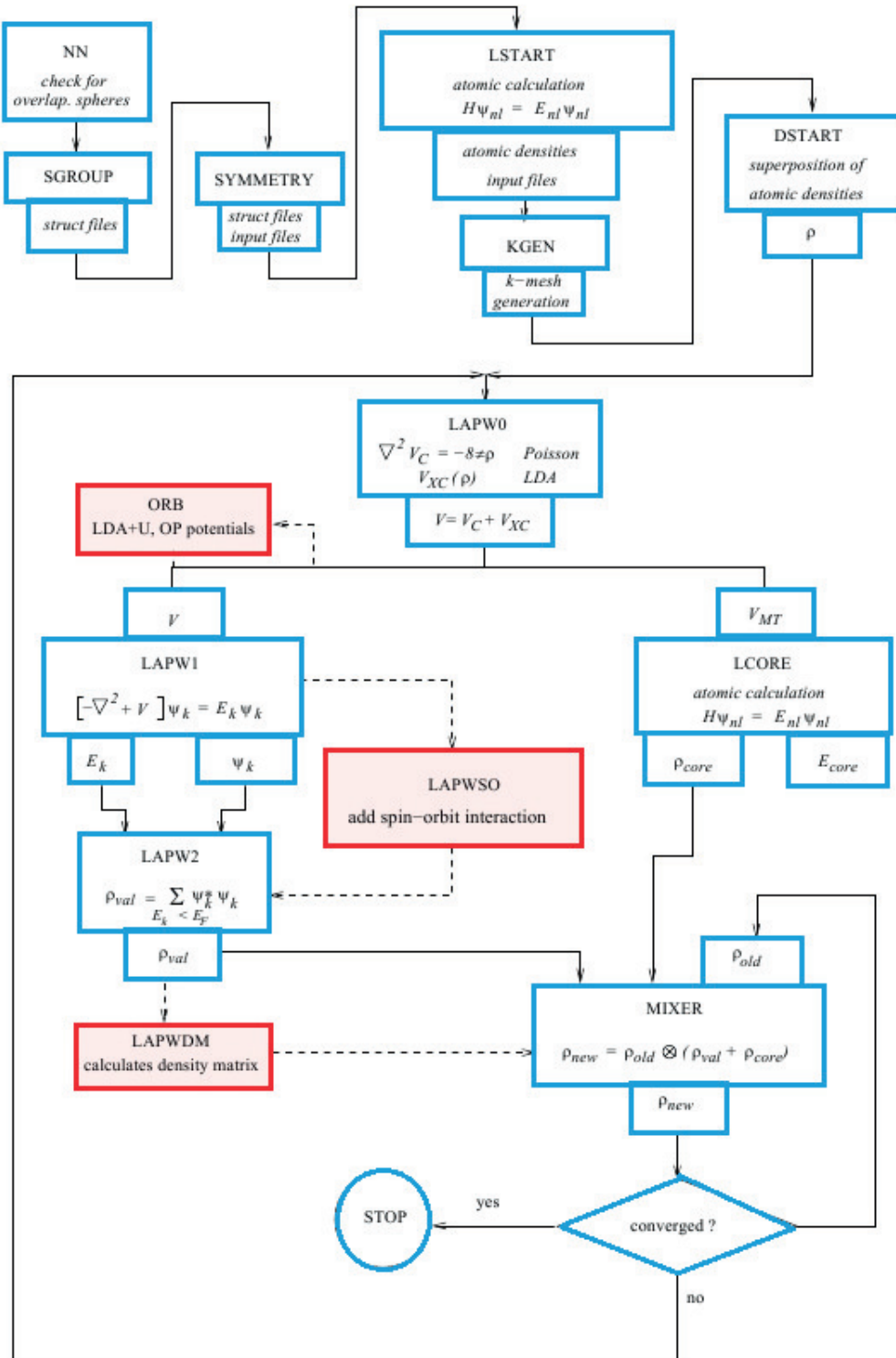
lapw1 : il permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

lapw2 : il calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

lcore : il calcule les états et les densités de cœur.

mixer : il effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de cœur).

Une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques, etc.) sont alors déterminées.



Chapitre 4

Résultats et discussions

4.1 Etude des composés parents TiN et MgN

Vu les propriétés physico-chimiques exceptionnelles des carbures et les nitrures à base d'éléments de transition, ces derniers ont fait l'objet de plusieurs recherches menées depuis plusieurs années [110–119], cette combinaison de propriétés a rendu ces composés importants dans une large variété d'applications technologiques.

Caractérisés par une température de fusion qui dépasse les 3000°k [120] et une conductivité, électrique, voisine de celle des matériaux purs, les permettent de les classer parmi les matériaux réfractaires [121]. A la température ambiante, ces matériaux ont une idéale stabilité chimique (résistance à l'oxydation) et une grande résistance à la corrosion dans les conditions extrêmes (dans l'eau de mer, en milieu acide), leur dureté varie de 2.10^3 à 3.10^3 Kg/mm^2 et vient juste après le diamant qui est de 10^4 Kg/mm^2 [122], d'où leur particularité d'être utilisés en tant que revêtement pour durcir, protéger les surfaces de coupe et de glissement [123–125], dans les applications nécessitant une bonne résistance à l'usure [126], dans les applications aérospatiales [127], dans les dispositifs médicaux [128–130] et également utilisés à des fins décoratives.

Pour une bonne simulation du défaut substitutionnel, nous avons étudié en premier temps les matériaux parents, d'où nous avons calculé les propriétés à l'état fondamental des composés TiN et MgN dans la structure rock-salt type NaCl, de groupe d'espace Fm-3m (No.225). Les propriétés structurales (le paramètre de réseau, module de compressibilité et sa première dérivée) et les propriétés électroniques (la structure de bandes, la densité d'états totale et partielle et la densité de charges électronique) seront présentées et discutées dans ce qui suit.

4.1.1 Détails de calcul

Les calculs ont été effectués en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) [103] dite «tous électron» et à «potentiel complet» et qui est implémentée dans le code WIEN2K développé par Blaha, Peter et al. [109] dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [85, 131]. Dans cette méthode, l'espace est divisé en sphères Muffin-tin (MT) centrées sur les sites atomiques et qui ne se chevauchent pas et en région interstitielle située entre les sphères. Dans les sphères muffin-tin la fonction d'onde est remplacée par une fonction atomique, alors que dans les interstices, elle est décrite par des ondes planes. La méthode est amorcée par la donnée d'un cristal périodique de maille élémentaire issue bien sur d'un réseau de Bravais.

Le potentiel d'échange et de corrélation était traité par l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof GGA-PBE [92], cependant pour les propriétés électroniques, en plus de l'approximation citée, celle de mBJ-GGA-PBE qui est une combinaison de la partie du potentiel d'échange de TB-mBJ et la partie du potentiel de corrélation de GGA-PBE [132] a été également appliquée.

Les fonctions de base, les densités électroniques et les potentiels sont développés en combinaison d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères non chevauchées entourant les sites atomiques jusqu'à $l = 10$, et en série de Fourier dans la région interstitielle avec une énergie de coupure $R_{MT} \times K_{MAX} = 7$ qui détermine les fonctions de base avec R_{MT} le plus petit rayon Muffin-tin et K_{MAX} la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres).

Un test de convergence des différents paramètres de calcul a été effectué, en l'occurrence pour $R_{MT} \times K_{MAX}$ qui détermine les fonctions de base, et le nombre des points k dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ).

La zone de Brillouin a été échantillonnée suivant le schémas de Monkhorst et Pack [133], pour les composés parent TiN et MgN, on a utilisé 1500 points dans la zone de Brillouin totale (BZ), qui correspondent à une mesh de 56 points dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ) ($11 \times 11 \times 11$), l'énergie de coupure, qui définit la séparation entre les états de cœur et les états de valence, est choisie égale à -6 Ry. L'énergie est calculée avec une précision de 10^{-4} Ry.

Pour la configuration électronique, on a choisit les états: $(3d^2 4s^2)$, $(3s^2)$, $(2s^2 2p^3)$ comme étant des états de valence pour le Ti, Mn, Mg et N respectivement, et les états de cœur pour le même ordre: $(1s^2 2s^2 2p^6)$, $(1s^2 2s^2 2p^6)$ et $(1s^2)$. Pour Les rayons Muffin-tin on a adopté les valeurs 1.9, 1.7 et 1.6 bohr pour Ti, Mg et N

respectivement voir le tableau (4.1).

Elément	Z $R_{MT}(\text{Bohr})$	Caractère	Configuration électronique
Ti	22 1,9	métal-transition	$[Ar] 3d^2 4s^2$
Mg	12 1,7	métal	$[Ne] 3s^2$
N	7 1,6	non-métal	$1s^2 2s^2 2p^3$

TABLEAU 4.1: Les configurations électroniques et les paramètres physiques des éléments utilisés.

4.1.2 Propriétés structurales des parents

Bien que les propriétés structurales du nitrure de titane TiN a été largement étudiées et que la plupart d'entre elles sont considérées comme bien connues [111, 134–136], cependant le nitrure de magnésium MgN reste, paradoxalement, assez mal connue, il est considéré comme hypothétique, seul Mg_3N_2 peut être synthétisé [2, 137] c'est pour cette raison qu'il n'est pas surprenant qu'il n'y ait aucune mesure du paramètre du réseau pour être utiliser dans les travaux théoriques.

Le nitrure de titane TiN et le nitrure de magnésium MgN cristallisent dans le système cubique à faces centrées de type NaCl ayant comme groupe spatial le $Fm3m$ (No.225) déterminée expérimentalement pour le TiN par Elliot et al. [138] et Schoenberg [139]. Dans cette maille, les atomes de titane ou les atomes de magnésium forment un réseau cubique à faces centrées, alors que les atomes d'azote sont localisés dans les interstices octaédriques voir figure (4.1), où chaque atome Ti/Mg est entouré par 6 atomes d'azote représentant les premiers voisins, et par 12 autres atomes de Ti/Mg représentant les seconds voisins.

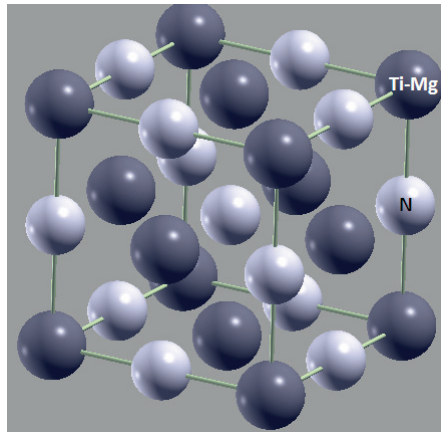


FIGURE 4.1: La structure rocksalt des composés parent TiN et MgN.

Afin de déterminer les propriétés de l'équilibre statique tel que le paramètre du réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivé B'_0 de nos composés parent, nous avons effectué à l'aide du code Wien2k un calcul self-consistent de l'énergie totale pour plusieurs valeurs du paramètre du réseau, Les valeurs de l'énergie $E(V)$ ainsi obtenues ont été ensuite ajustées par l'équation d'état de Murnaghan voir la figure (4.2) et donnée par:

$$E(V) = E_0 - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] \quad (4.1)$$

où E est l'énergie totale, cependant E_0 , V_0 , B_0 et B'_0 sont toutes les valeurs à l'équilibre de l'énergie totale, du volume, du module de compressibilité et de la dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression, respectivement.

Le module de compressibilité B_0 est déterminé comme étant le minimum de la courbe $E(V)$ et donné par la formule:

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (4.2)$$

et la dérivé du module de compressibilité B' est déterminé par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B' - 1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (4.3)$$

Les paramètres structuraux de maille a_0 , le module de compression B_0 ainsi que sa dérivée B' et le volume minimal V_0 calculés pour les composants parent TiN et MgN par l'approches GGA-PBE et comparés avec des résultats expérimentaux et autre calculs sont regroupés dans le tableau (4.2).

En comparant nos valeurs optimisées des composés TiN et MgN à celles disponibles, on voit que celles-ci concordent bien avec les résultats théoriques. Cependant comparativement aux résultats expérimentaux, nous rencontrons le comportement bien connu de l'approximation GGA-PBE qui surestime le paramètre du réseau et sous estime le module de compressibilité par rapport à celles trouvées expérimentalement. Cette surestimation est de l'ordre de 0.26% et 5% pour le paramètre du réseau et le module de compressibilité respectivement pour le TiN .

Bien que le MgN est considéré comme un composé hypothétique, des études théoriques ont démontré [140, 141] qu'il était plus stable dans la structure rock-salt (RS) que dans la structure Zinc Blende (ZB) avec des résultats trouvés qui concordent bien avec les notre.

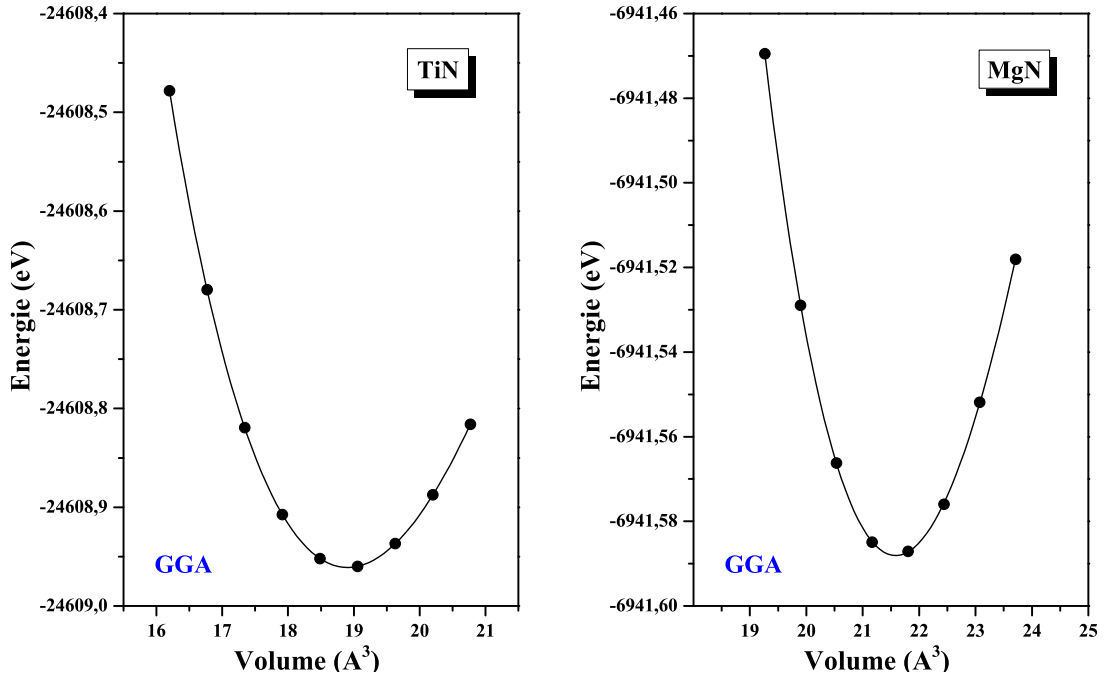


FIGURE 4.2: La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composé TiN et MgN dans la structure rocksalt en utilisant l'approche du GGA-PBE

<i>Composé</i>		<i>a(A)</i>	<i>B₀(GPa)</i>	<i>B'₀</i>
<i>TiN</i>	<i>Nos résultats</i>	4.253	272.28	4.56
	<i>D'autres</i>	4.25 ^a	278	
		4.23 ^b	270	
		4.56 ^c	294	
		4.33 ^d	279	
	<i>Expérimental</i>	4.238 ^e	318 ^f , 396.5 ^g , 292 ^h	
<i>MgN</i>	<i>Nos résultats</i>	4.41	125.37	4.005
	<i>D'autres</i>	4.43 ⁱ	119.6	4.69
		4.38 ^j	131	4.01

^a Réf.[142]. ^b Réf.[111]. ^c Réf.[113] ^d Réf.[135].

^e Réf.[139]. ^f Réf.[134]. ^g Réf.[143]. ^h Réf.[144].

ⁱ Réf.[140]. ^j Réf.[145].

TABEAU 4.2: Valeurs des calculs non spin-polarisé en utilisant GGA-PBE du réseau a_0 , le module de compressibilité, B_0 , et la première dérivée du module de compressibilité, B'_0 pour le TiN et MgN dans la structure rocksalt comparés avec des résultats expérimentaux et autre calculs.

4.1.3 Propriétés électronique

La plupart des propriétés physiques des matériaux sont déterminées sur la base de la connaissance de la densité d'état, les structure de bandes et la densité de charge, en analysant ses divers outils nous pouvons avoir une bonne compréhension des différentes propriétés liées aux matériaux.

Dans ce qui suit, on décrit les résultats d'études théoriques des propriétés électroniques des composés TiN et MgN, ces derniers sont traités comme des composés avec des réseaux cristallins idéaux c'est à dire sans défauts ou impuretés. Les structures électroniques dans le TiN et MgN seront discutées ainsi que les structures de bandes. Les densités d'états totale et partielles de ces composés sont présentés sur les figures (4.3) et (4.4).

4.1.3.1 Densités d'états électroniques

Le calcul de la répartition des densités d'états électroniques permet d'évaluer la contribution de chaque type d'orbitale aux liaisons permettant la cohésion du solide. Sur les figures (4.3) et (4.4) sont représentées les densités d'états (DOS) totale et partielle de TiN et MgN calculées par l'approximation du gradient généralisé de Perdew–Burke et Ernzerhof (GGA-PBE) et par le potentiel modifié TB-mBJ.

Les courbes de densités d'états électroniques se distinguent par deux régions de part et d'autre du niveau de Fermi E_F ; elles sont représentées entre -18 et +6 eV pour le TiN et entre -10 et 15 eV pour le MgN.

Pour le composé TiN, la courbe de densité d'états (DOS) comme on peut le voir sur la figure, est dominée par trois structures: la première est centrée autour de -15 eV, en dessous du niveau de Fermi E_F , qui correspond aux états électroniques de type $2s$ de l'azote N en présence d'une faible densité d'états de type $3d$ de l'atome Titane; la deuxième, a deux sous structures centrées à environ -8 eV et -5 eV, correspond aux états électroniques de type $2p$ de l'azote N et qui est fortement hybridée avec $3d$ du titane. Quand à la dernière, elle est en très grande partie due aux états électroniques de type $3d$ de Ti et une faible densité d'états électronique de type $2p$ de l'atome N; elle est caractérisée par une grande largeur qui s'étale aux états électroniques inoccupés ($> E_F$).

L'absence du gap ici, témoigne sur le caractère métallique de ce composé TiN. L'approximation mBJ n'a apporté aucune correction une conclusion qui peut être tirée en comparant les graphes.

La densité d'états pour le composé MgN due à l'absence de l'état d est dominée par deux régions : la première qui est formée par deux sous structures qui s'étale sur une largeur d'environ 5.5 eV, qui correspond en majoritaire aux états électroniques de type $2p$ de l'azote N en présence d'une faible densité d'états de type $3s$ et $3p$ de

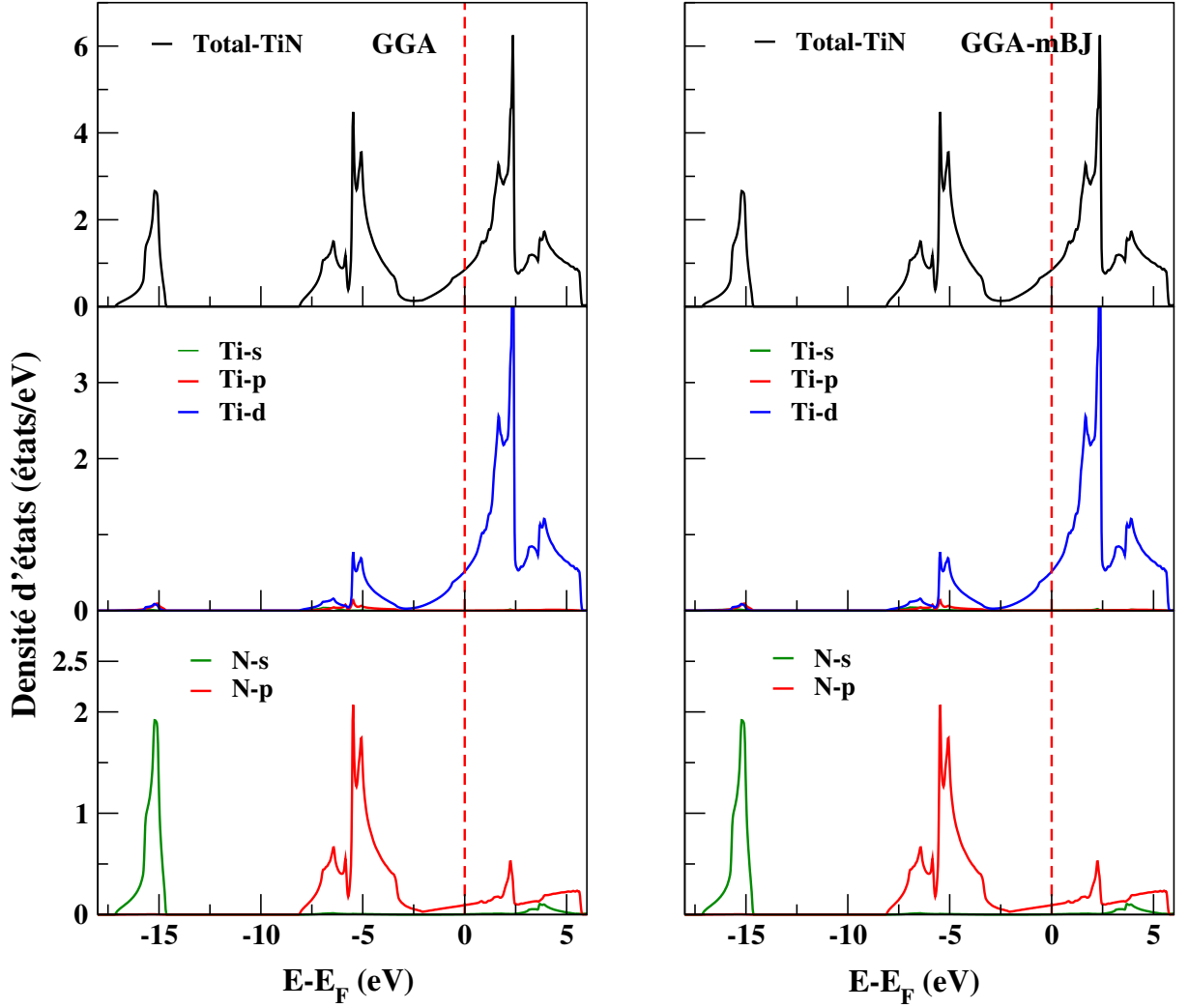


FIGURE 4.3: Calcul non spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle du TiN dans la structure rocksalt en utilisant les deux approches du GGA-PBE et TB-mBJ. La ligne verticale (trait rouge) indique le niveau de l'énergie de Fermi.

l'atome de magnésium. La deuxième région s'étale au-dessus du niveau de Fermi, la encore on remarque une grande largeur, tous les états des deux atomes N et Mg contribuent.

Le caractère du composé MgN est métallique, due à l'absence du gap, l'approximation TB-mBJ n'a fait que déplacer légèrement les états notamment les état *p*.

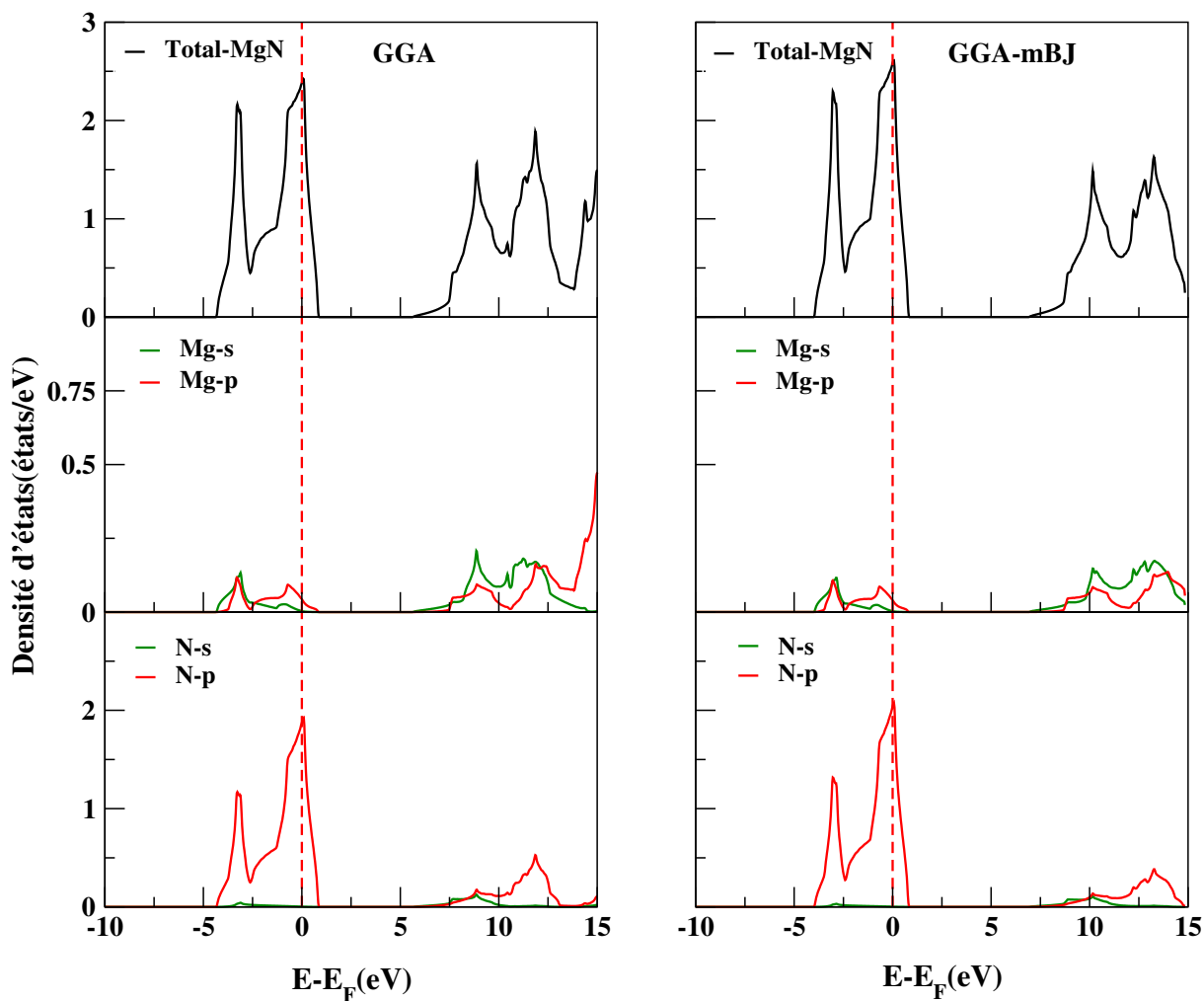
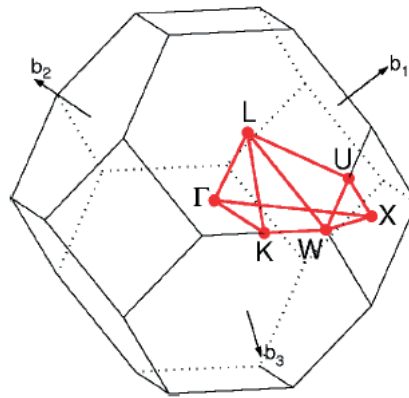


FIGURE 4.4: Calcul non spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle du MgN dans la structure rocksalt en utilisant les deux approches du GGA-PBE et TB-mBJ. La ligne verticale (trait rouge) indique le niveau de l'énergie de Fermi.

4.1.3.2 Structures de bande

La théorie de bandes d'énergie des solides est une approche quantique qui permet de déterminer les énergies possibles des électrons dans un solide conduisant ainsi à la classification de tous les cristaux en conducteurs, semi-conducteurs et isolants suivant le degré de remplissage de bandes d'énergie dans leur état fondamental, par exemple les propriétés électroniques des semi-conducteurs peuvent être déduites à partir de la largeur du gap qui caractérise le niveau de conduction.

Le calcul de la structure de bande de nos composés TiN et MgN est effectuée dans l'espace réciproque ou espace des vecteurs d'onde k selon les directions de plus haute symétrie en se limitant à la première zone de Brillouin voir la figure (4.1.3.2). Les calculs ont été menés en utilisant une grille K de 56 points dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ), le potentiel d'échange et de corrélation a été traité avec l'approximation du gradient généralisé de Perdew–Burke et Ernzerhof (GGA-PBE), de plus le potentiel modifié de Tran-Blaha Becke–Johnson (TB-mBJ) a été aussi appliqué pour surmonter le problème de la sous-estimation de l'énergie de gap si elle existe par la méthode standard GGA-PBE.



Les structures de ces deux matériaux sont formées de multiples bandes situées de part et d'autre du niveau de Fermi pris à l'origine des énergies entre -18 et 15 eV pour le TiN et -10 et 10 eV pour le MgN, ils sont très similaires en allure avec seulement un léger déplacement ou absence de quelques bandes figures (4.5), et (4.6). Pour le composé TiN, la bande la plus basse observée en dessous du niveau de Fermi dérive de l'état 2s de l'atome non métallique d'azote N tandis que les autres correspondent aux états électroniques de type 2p qui se chevauchent au niveau de Fermi. Au dessus du niveau de Fermi 5 bandes chevauchées sont trouvées propres aux états électroniques 3d de l'atome Ti contenant aussi une faible contribution de l'état p.

Le chevauchement de ces bandes de valence avec celles de conduction est la caractéristique du caractère métallique. L'approximation TB-mBJ a pour effet d'espacer ces bandes le p et le d.

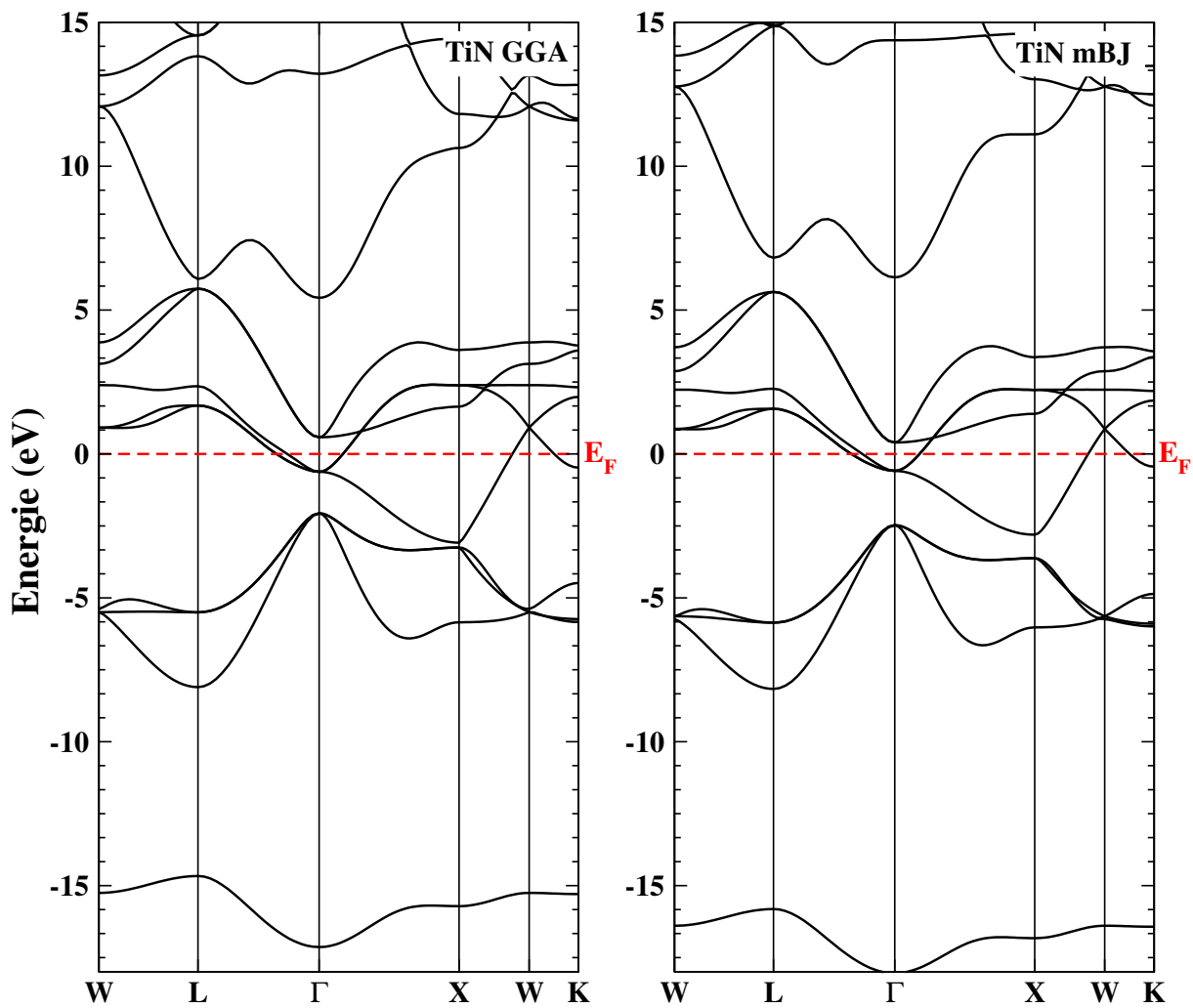


FIGURE 4.5: Représentation de la structure de bande du composé TiN dans la structure rocksalt en utilisant l'approche du GGA-PBE et TB-mBJ .Le niveau de Fermi (**trait rouge**) étant pris à l'origine des énergies

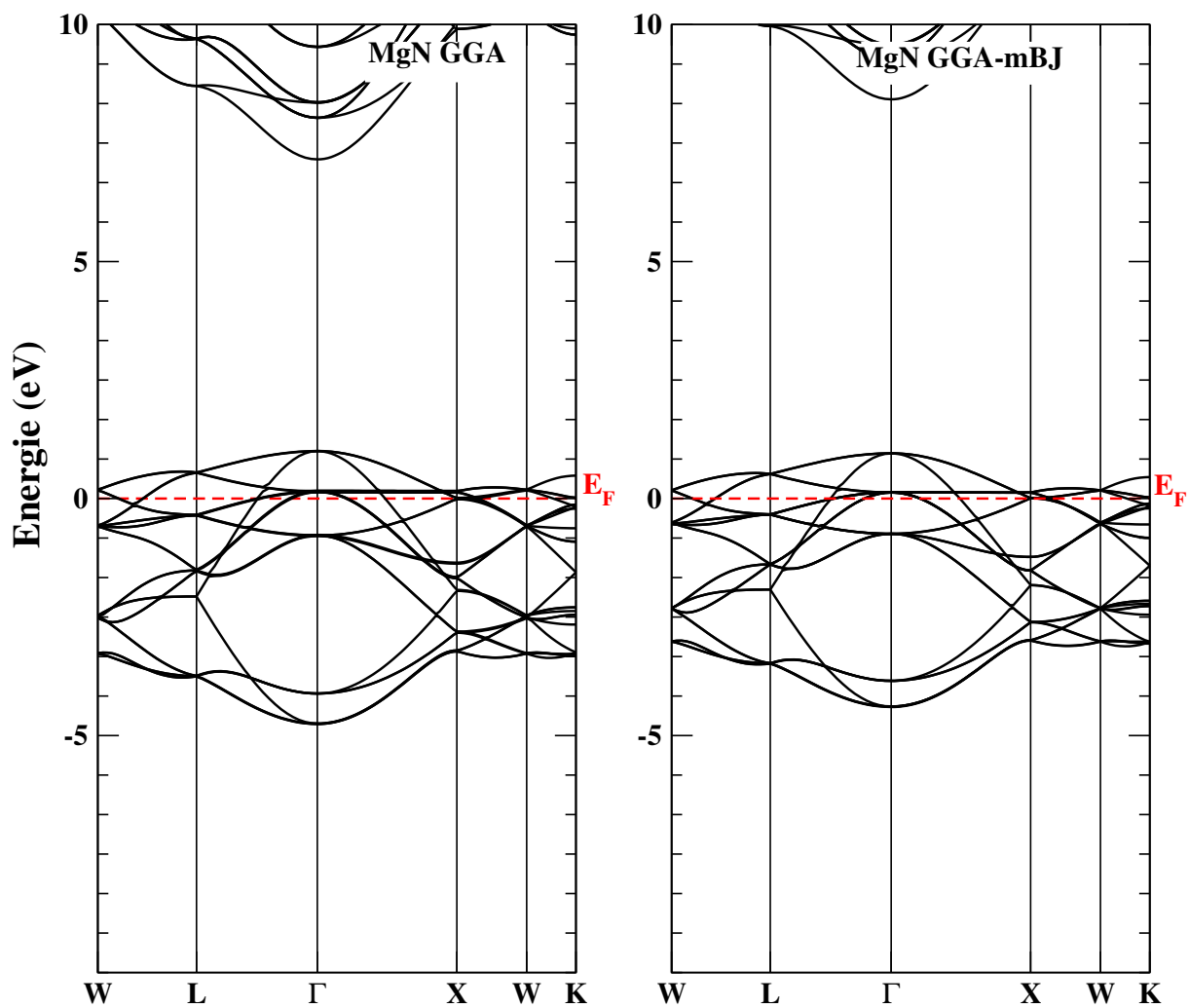


FIGURE 4.6: Représentation de la structure de bande du composé MgN dans la structure rocksalt en utilisant l'approche du GGA-PBE et TB-mBJ .Le niveau de Fermi (trait rouge) étant pris à l'origine des énergies

4.1.4 Répartition de la densité de charge électronique

Pour mener à bien l'analyse de la nature des liaisons et pour avoir une meilleure connaissance de la répartition des électrons qui constituent le cristal étudié, il est utile de se servir de la densité de charge. La figure (4.7) illustre la distribution de charges des composés TiN et MgN le long du plan (100). Ce plan est choisi parce qu'il contient des ions des deux espèces Ti/Mg et N.

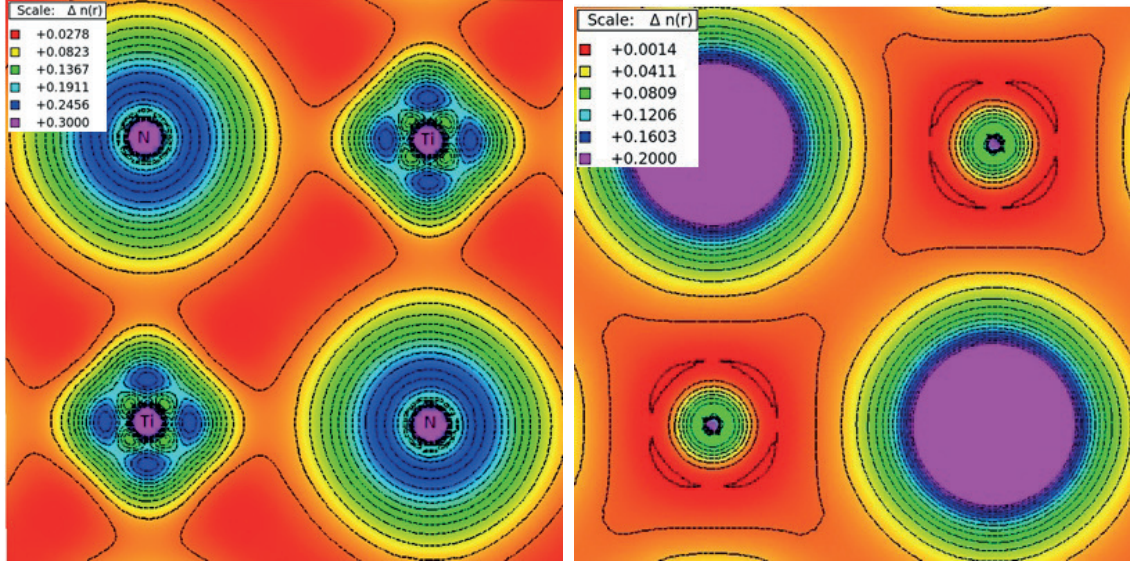


FIGURE 4.7: Répartition de la densité de charge des électrons de valence obtenue dans le plan (100) TiN (à gauche) et MgN (à droite).

Dans une liaison covalente les deux atomes partagent une paire d'électrons, tandis que la liaison ionique est formée par le transfert d'électrons de l'atome le moins électronégatif vers l'atome le plus électronégatif, nous pouvons remarquer ici d'après la figure une forte répartition sphérique des électrons autour de chaque atome signe du caractère ionique, ce transfert de charge électronique est réalisé depuis l'orbitale d de Titane vers l'orbitale $2p$ de l'atome d'azote [146], en plus on remarque une ultime partie du nuage électronique dans l'espace entre deux atomes indiquée par le nombre faible des lignes communes signe d'un caractère covalent, ainsi le cristal formé TiN/MgN est ionique avec une liaison covalente partielle entre les atomes Ti/Mg et N.

4.2 Étude de l'alliage $Ti_{0.5}Mg_{0.5}N$

4.2.1 Détails de calcul

Les calculs de l'alliage ternaire $Ti_{1-x}Mg_xN$ sont réalisés de la même façon que les composés parent en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) [103] via le code Wien2k [109].

Nous utilisons pour le potentiel d'échange et de corrélation l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE selon la paramétrisation du Perdew, Burck et Ernzenhorf [92]. Dans les régions sphériques non chevauchées entourant les sites atomiques, les fonctions d'onde sont développées sur une base d'harmoniques sphériques tandis que pour les régions interstitielle le développement est fait sur une base d'ondes planes. La précision sur l'énergie et le paramètre de convergence $R_{MT}K_{MAX}$ qui contrôle la taille de l'ensemble de base dans le calcul sont choisis égale à 10^{-4} Ry et 7 respectivement.

Pour le calcul des propriétés électroniques, l'espace réciproque est échantillonné par un maillage de $4 \times 3 \times 2$ suivant la procédure de Monkhorst-Pack [133] qui a donné 14 vecteurs K dans la zone de Brillouin irréductible (ZBI).

Afin d'étudier les propriétés cristallines et électroniques de l'alliage $Ti_{1-x}Mg_xN$ à base de magnésium à différentes concentrations (0.0,0.25,0.375,0.50,0.75,1.00), nous avons utilisé l'approche de celle de "structures spéciales quasi-aléatoires" (Special Quasirandom Structures – SQS's) implémentée dans le code "The Alloy Theoretic Automated Toolkit" (ATAT) [1] ATAT pour générer les phases de stabilité de l'alliage. Ce choix du SQS c'est parce que beaucoup de propriétés telque l'énergie sont sensiblement liées aux détails des dispositions atomiques [147, 148].

4.2.2 Présentation de la méthode SQS

Le concept du SQS était développé par Zunger et al [147] dans les années 90, depuis cette méthode a été extensivement appliquée pour étudier l'enthalpie de formation, densité d'états, énergie de gap et les propriétés optiques des alliages semi-conducteurs [149, 150]. Elle consiste à construire une super-celle de taille modeste à partir seulement d'un nombre modeste d'atomes de 8 à 32 qui répétée périodiquement, permet de reproduire les propriétés statistiques d'un alliage partiellement ou totalement désordonné, ainsi moins couteuse en temps et en ressources informatiques il sera possible d'utiliser ensuite un code de calcul DFT simple implémenté dans le Wien2k permettant de calculer les propriétés électroniques d'une structure périodique en un temps raisonnable figure (4.8). On va voir ici comment générer des SQSs appropriées.

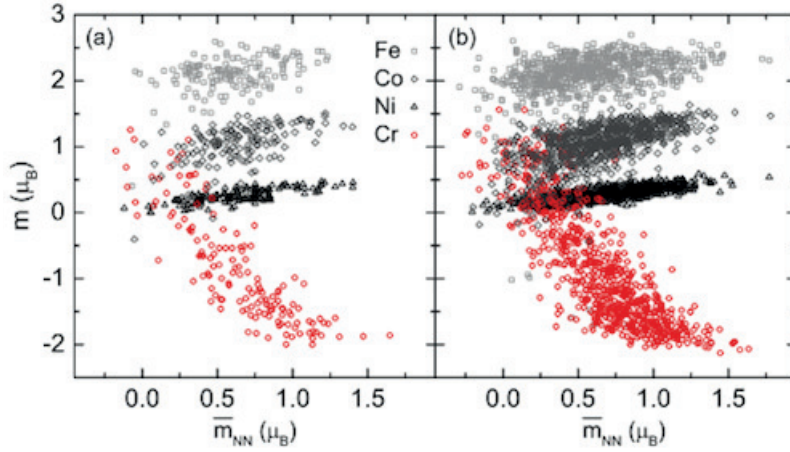


FIGURE 4.8: Le moment magnétique moyen des atomes dans une SQS à 24 atomes (a) et à 120 atomes (b), les deux figures montrent des tendances similaires [151]

4.2.3 L'approche théorique du SQS

Considérons un alliage binaire de substitution $A_{1-x}B_x$ décrit par l'occupation des atomes A et B sur les sites d'un réseau. Beaucoup de propriétés telles que l'énergie vont dépendantes de la disposition de substitution de l'atome A ou B dans le réseau, on appelle une disposition donnée de ces atomes configuration, deux cas peuvent se présenter : soit on peut avoir un alliage de structure ordonnée et dans ce cas la nature du site occupé est liée au site voisin, nous interprétons ce cas en disant que les corrélations entre les sites sont fortes, le deuxième cas est la structure parfaitement désordonnée de l'alliage dans ce cas la connaissance d'un site ne donne aucune information sur la nature des sites voisins, on parle alors des corrélations nulles ce qui est le cas pour nous.

Le formalisme mathématique des fonctions de corrélation fait intervenir le modèle statistique d'Ising [152] conçu en 1925, élaboré pour le début pour étudier le ferromagnétisme, ce modèle fait introduire des variables appelées pseudo-spin attribuées à chaque site notées S_i et on écrit $S_i = -1(+1)$, le spin vaut -1 si le site est occupé par un atome A, $+1$ s'il est occupé par un atome B voir figure (4.9).

On définit ensuite des figures notées f par le groupement des sites occupés k , suivant le nombre de k (sommet) on définit pour $k = 1$ une figure à un seul site, $k = 2$ figure à paire, triplet, quadruplet,... Chaque figure peut s'étendre jusqu'à une distance des plus proches voisins d'ordre m^{ime} , on écrit pour décrire la figure $f = (k, m)$. Quelques exemples sont donnés sur la figure (4.10)

si on associe à chaque figure f le produit des pseudo-spin par

$$\Pi_f = \prod_i^k S_i \quad (4.4)$$

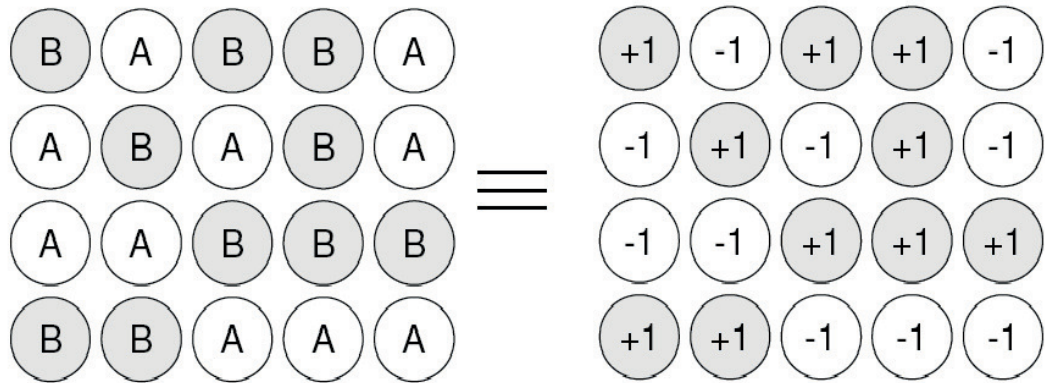
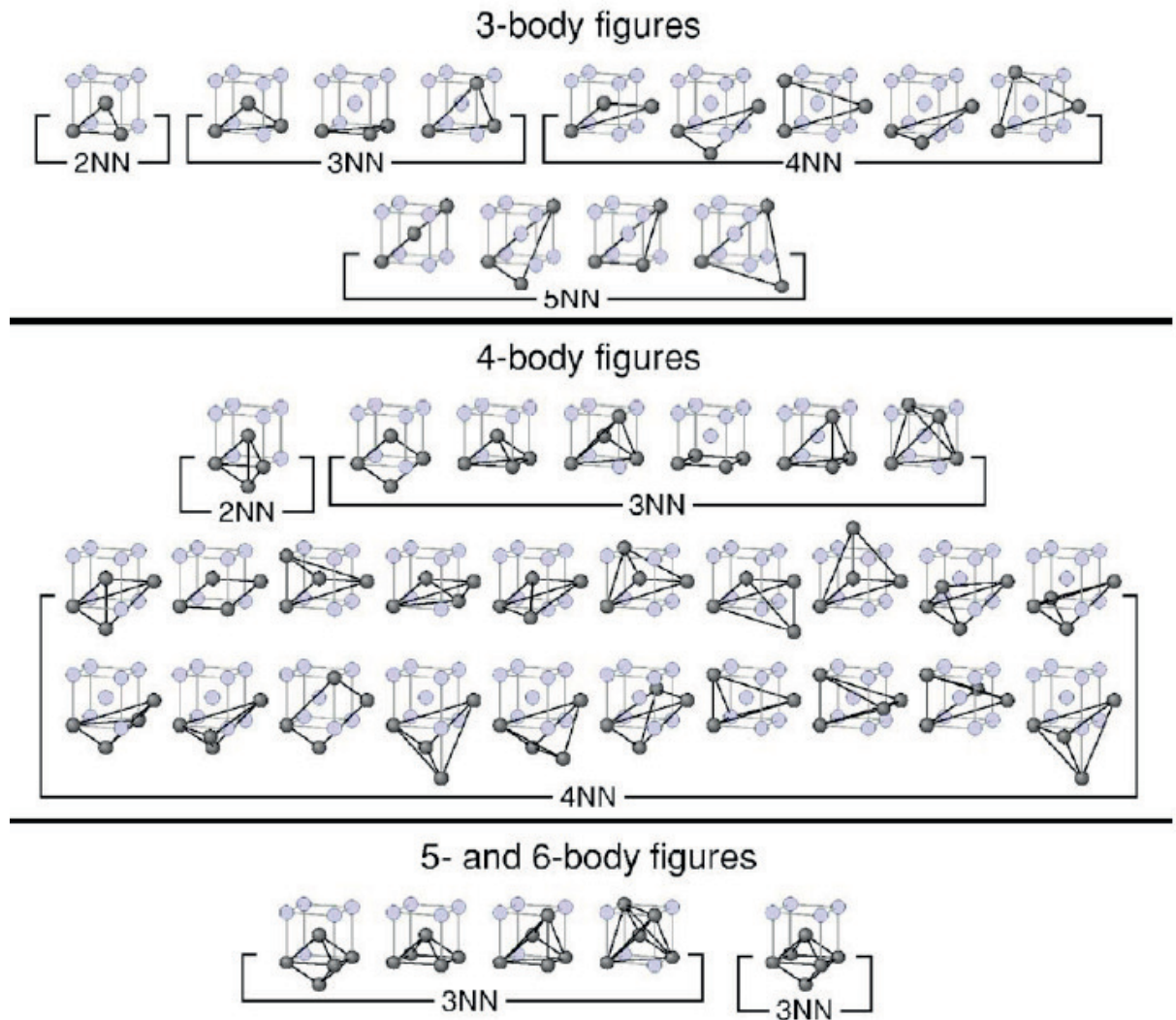
FIGURE 4.9: Modèle Ising pour un alliage binaire $A_{1-x}B_x$ [153]

FIGURE 4.10: Quelques figures d'un réseau cubique centré regroupées par ordre croissant k sommets et des distances voisins m [154]

alors la fonction de corrélation pour une configuration est définie en prenant le produit des pseudo-spin sur tous les sites de la figure et en moyennant sur tous les figures symétriques c'est à dire:

$$\bar{\Pi}_{k,m} = \frac{1}{ND_f} \sum \Pi_f \quad (4.5)$$

La méthode SQS consiste alors à construire une super-celle S de N atomes disposés selon une configuration dont les fonctions de corrélation doivent approcher les fonctions de corrélation de l'alliage réel R moyennées sur toutes les configurations possibles :

$$\forall f, \bar{\Pi}_k(S) \approx \langle \bar{\Pi}_f(R) \rangle \quad (4.6)$$

Pour le cas de l'alliage binaire $A_{1-x}B_x$ totalement désordonné, les fonctions $\langle \bar{\Pi}_f(R) \rangle$ sont connues et adoptent la forme:

$$\langle \bar{\Pi}_{k,m}(R) \rangle = (2x - 1)^k \quad (4.7)$$

Si on définit l'erreur comme la différence entre l'équation (4.6) et celle de (4.7) alors il demeure évident que plus la cellule contiendra d'atomes, plus l'erreur introduite ci-dessus sera faible.

Les approximations de la méthode SQS consistent à prendre un nombre d'atomes et un nombre de figures finis qui tabulés facilite la comparaison, on peut se restreindre aux figures aux paires de premiers voisins, l'expérience montre que des cellules de quelques atomes permettent de calculer de manière très satisfaisante plusieurs propriétés physiques, notamment la structure électronique des alliages et leur géométrie d'équilibre.

4.2.4 Génération du SQS

La génération d'un SQS nécessite deux instructions [155] implémentées dans le code ATAT [1]: `corrump` et `mcsqs` et un fichier d'entrée `rndstr.in` qui renferme des informations géométriques et les symétries sur la cellule cible à traiter, ce fichier a la forme par exemple pour une structure rocksalt :

La première ligne donne le paramètre de maille 1 pour a, b et c qui est plus pratique que paramètre réel pour décider ensuite sur les distances des plus proches voisins -2,-3,... Le fichier `rndstr.in` étant prêt, il est maintenant temps à lancer la commande

```
corrump - l = rndstr.in - ro - noe - nop - clus - 2 = &..-3 = &.
```

Cette commande lit le fichier `rndstr.in`, calcule et génère les symétries et les figures, elle s'achève habituellement très rapidement, à moins qu'une très grande cellule

```

1    1    1    90    90    90
.0   .5   .5
.5   .0   .5
.5   .5   .0
.0   .0   .0   Ti=.25,  Mg=.75
.5   .5   .5    N

```

TABLEAU 4.3: Exemple d'un fichier `rndstr.in` pour une structure rocksalt utilisée dans ATAT

périodique est définie ou le nombre de figures devient énorme et alors la commande requiert des heures ou plus à finir.

Le paramètre "-2", définit la distance la plus longue pour calculer les fonctions de corrélation, dans le cas par exemple d'un *FCC* dont paramètre de maille est 1, la distance des premiers plus proches voisin est 0.71, les deuxièmes 1,1.2, ... et ainsi de suite. Notons qu'il n'y a pas de stratégie à choisir cette distance, mais il est conseillé de choisir une valeur plus basse pour inclure les paires et ignorer les triplets, puis d'augmenter la valeur à fur et à mesure jusqu'à atteindre une SQS qui concorde.

Quand à la commande `mcsqs`, elle utilise un algorithme de Monte Carlo et a pour syntaxe

$$\text{mcsqs} - \text{nxx}$$

ou **xx** est le nombre d'atomes dans le SQS, qui se restreint à valoir un nombre multiple d'atomes de la maille élémentaire. La `mcsqs` peut durer indéfiniment, dépendant de la complexité du matériau et la distance à inclure allant à des jours ou mêmes quelques semaines.

La SQS est sauvegardée dans un fichier de sortie `bestsqs.out` ayant la même forme que le fichier d'entrée et qui doit parfois être converti pour l'utiliser dans les calculs.

Dans ce présent travail, on a généré de multiple *SQS-N* avec le nombre d'atomes par unité cellulaire *N* variant de 16,32 et 48 atomes pour notre alliage désordonné $Ti_{1-x}Mg_xN$ à des différentes concentrations: 0.25,0.375,0.5 et 0.75 via la commande « `mcsqs` » implémentée dans le code ATAT (Alloy-Theoretic Automated Toolkit), suivant la procédure invoquée dans le paragraphe plus haut. Les résultats des fonctions de corrélations d'après l'équation (4.6), les figures ainsi que l'erreur définie par l'équation

$$\sum_m \left(\Pi_{k,m} - (2x - 1)^k \right)^2 \quad (4.8)$$

sont regroupés dans les tableaux (4.4), (4.5). La recherche des structures est faite

sur le critère des fonctions de corrélations.

Nous utiliserons dans nos calculs les $SQS-16$, $SQS-32$ et $SQS-48$ illustrées par la figure (4.11) pour représenter l'alliage désordonné $Ti_{1-x}Mg_xN$ aux concentrations 0.25,0.375,0.5,0.75.

	x=0,25				x=0,375			
	random	SQS16	SQS32	SQS48	random	SQS16	SQS32	SQS48
$\Pi_{2,1}[6]$	0,25	0,25	0,25	0,25	0,0625	-0,0833	0,0833	0,055
$\Pi_{2,2}[3]$	0,25	0,333	0,25	0,222	0,0625	0	0,0833	0,111
$\Pi_{2,3}[12]$	0,25	0,25	0,229	0,25	0,0625	0,0416	0,0208	0,055
$\Pi_{2,4}[6]$	0,25	0	0,208	0,25	0,0625	0,25	0,0416	0,0833
$\Pi_{2,5}[12]$	0,25	0,166	0,229	0,263	0,0625	0,166	0,125	0,0972
$\Pi_{2,6}[4]$	0,25	0	0,375	0,25	0,0625	0	0	0,0833
$\Pi_{2,7}[24]$	0,25	0,333	0,208	0,277	0,0625	0,0416	0,0625	0,0833
$\Pi_{3,1}[8]$	0,125	0,25	0,125	0,125	0,0156	0,125	0	0
$\Pi_{3,2}[12]$	0,125	0,166	0,125	0,111	0,0156	0,0833	-0,0416	-0,111
$\Pi_{4,1}[2]$	0,0625	0,5	0	0	0,0039	0	0	0
$\Pi_{4,2}[12]$	0,0625	0,25	0,083	0,0555	0,0039	0	0	0,055
$\Pi_{4,3}[12]$	0,0625	0	0	0	0,0039	0	0	0
Erreur		0,393	0,0282	0,009		0,092	0,014	0,023

TABLEAU 4.4: Les figures à pair sites, triplet et quadruplet ainsi que les fonctions de corrélation générées par les structures $SQS-N$ pour les concentrations 0.25 et 0.375. Le nombre entre crochets dans $\Pi_{k,m}$ indique la dégénérescence des figures.

4.2.5 Étude de l'effet du dopage dans le système $Ti_{1-x}Mg_xN$

Pour suivre le caractère de l'alliage en fonction de la concentration Mg , nous avons calculé les densités d'états totales (DOS) et partielles (PDOS) pour les différentes concentrations 0.25,0.375,0.5,0.75 en utilisant l'approche GGA-PBE après avoir relaxer ces structures. Les résultats sont représentés dans la figure (4.12).

On remarque d'après cette figure que l'ajout du magnésium à la concentration 0.5 favorise la transition métal-semi-conducteur, donnant lieu à un gap direct au point Γ , le rendant ainsi un matériau de potentiel particulièrement pour les applications optoélectroniques et photovoltaïques. Les résultats de calculs du gap sont regroupés dans le tableau (4.6) et comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques disponibles.

Cette transition n'est pas surprenante, car on connaît un grand nombre d'alliages composés de métaux de transition ou de terres rares qui passent d'un état à un

	x=0,5				x=0,75			
	random	SQS16	SQS32	SQS48	random	SQS16	SQS32	SQS48
$\Pi_{2,1}[6]$	0	0	0	0	0,25	0,25	0,25	0,25
$\Pi_{2,2}[3]$	0	0	0	0	0,25	0,333	0,25	0,222
$\Pi_{2,3}[12]$	0	-0,1666	0	0	0,25	0,25	0,229	0,25
$\Pi_{2,4}[6]$	0	0,3333	0	0	0,25	0	0,208	0,25
$\Pi_{2,5}[12]$	0	0	0	-0,0555	0,25	0,1666	0,229	0,263
$\Pi_{2,6}[4]$	0	0	0	-0,25	0,25	0	0,375	0,25
$\Pi_{2,7}[24]$	0	-0,1666	0	-0,0416	0,25	0,3333	0,208	0,277
$\Pi_{3,1}[8]$	0	0	0	0	0,125	-0,25	-0,125	-0,125
$\Pi_{3,2}[12]$	0	0	0	0	0,125	-0,1666	-0,125	-0,111
$\Pi_{4,1}[2]$	0	0	0	0	0,0625	0,5	0	0
$\Pi_{4,2}[12]$	0	-0,1666	0	-0,0555	0,0625	0,25	0,0833	0,0555
$\Pi_{4,3}[12]$	0	0,3333	-0,3333	0,3333	0,0625	0	0	0
<i>Erreur</i>		0,305	0,111	0,181		0,601	0,153	0,127

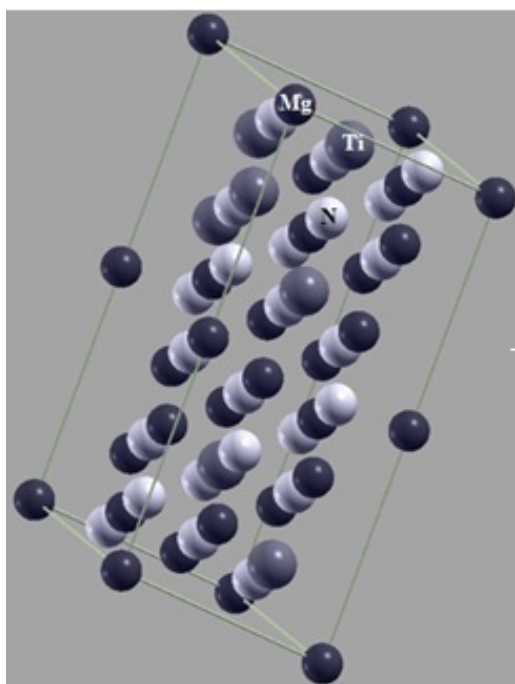
TABLEAU 4.5: Les figures générées ainsi que les fonctions de corrélation correspondantes aux structures $SQS - N$ pour les concentrations 0.5 et 0.75. Le nombre entre crochets dans $\Pi_{k,m}$ indique la dégénérescence des figures.

autre sous l'effet d'un paramètre qui peut être la pression, la température ou la composition comme dans notre cas, on peut citer la transition isolant-métal [156, 157], semi-métal-isolant [158], semiconducteur-métal [159–162] et vis versa.

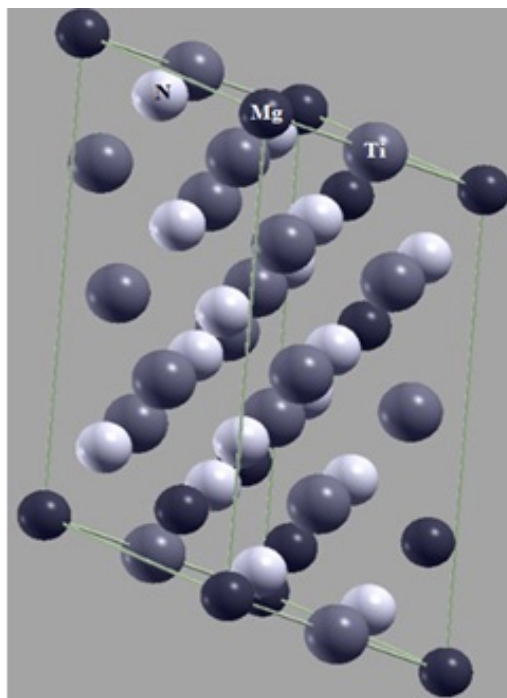
		Le Gap (eV)	
Composé		GGA	mbJ
	Nos résultats	0,403	1,184
Ti0.5Mg0.5N	d'autre	0,45 ^a	1,33
		0,27 ^b	
		0,7-1,7 ^c	

^a Réf.[2]. ^b Réf.[163]. ^c Réf.[3].

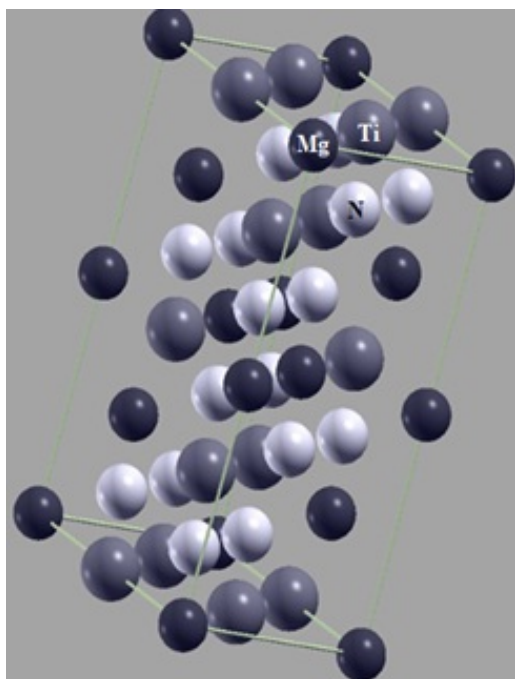
TABLEAU 4.6: Les valeurs du Gap calculées par les deux approximations GGA-PBE et GGA-mBJ. La valeur 1.33 dans (a) était calculée par l'approximation HSE06 (screened hybrid functional) tandis que les valeurs en (c) sont des valeurs expérimentales.



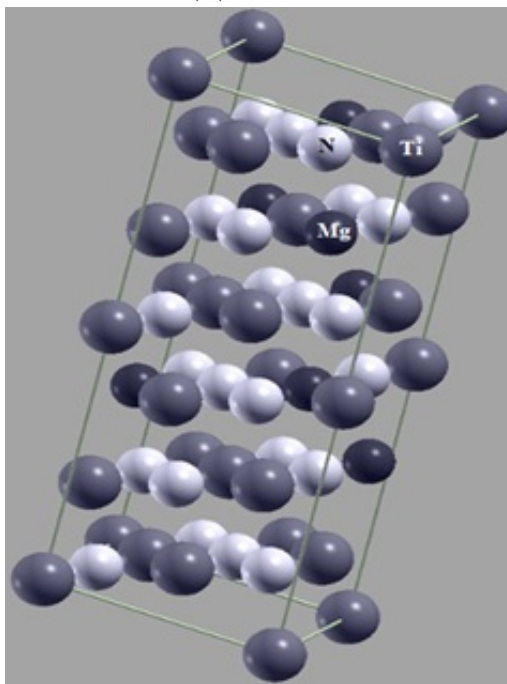
(A) SQS-48



(B) SQS-32



(c) SQS-32



(D) SQS-48

FIGURE 4.11: Les différentes structures non relaxées SQS-N dans l'ordre alphabétique générées par les concentrations 0.25 (A), 0.375 (B), 0.5 (C) et 0.75 (D).

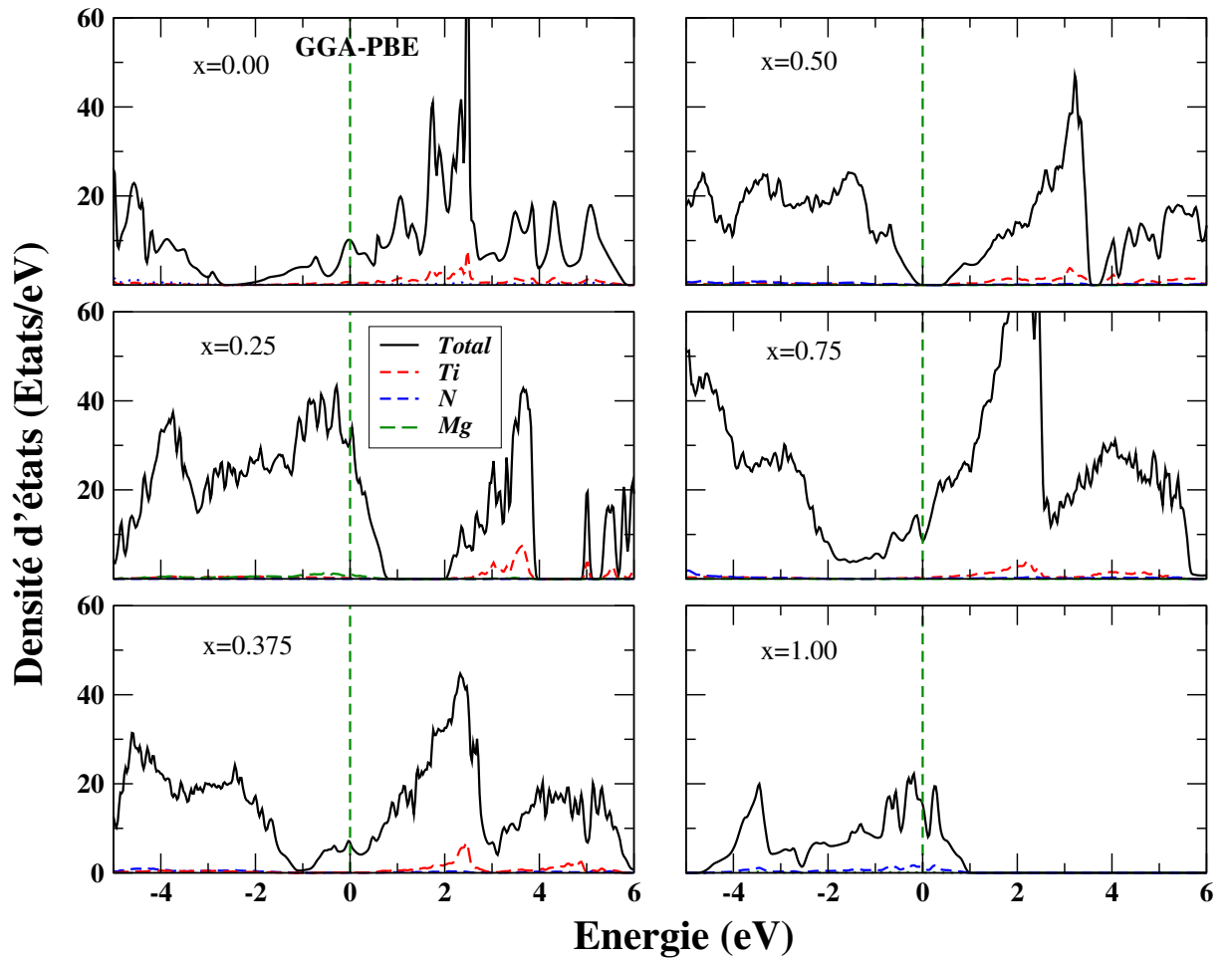


FIGURE 4.12: La densité d'états totale et partielles de l'alliage $Ti_{1-x}Mg_xN$ en utilisant l'approche du GGA-PBE, MgN est considéré dans la configuration non magnétique. Le niveau de Fermi (trait vert) étant pris à l'origine des énergies

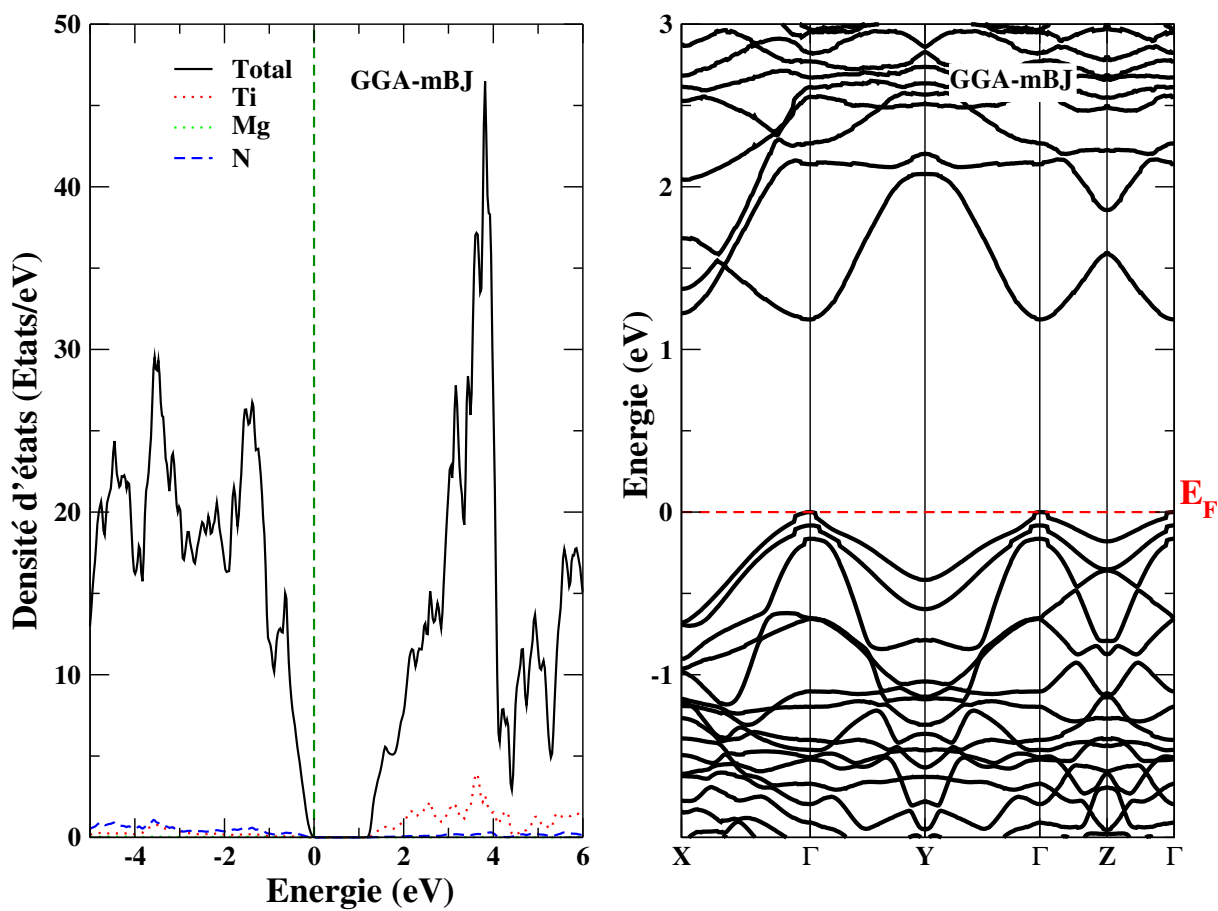


FIGURE 4.13: Calcul non spin-polarisé de la structure de bandes et la densité d'états totale et partielles de l'alliage $Ti_{0.5}Mg_{0.5}N$ en utilisant l'approche du GGA-mBJ.

4.2.6 L'énergie de cohésion et énergie de formation

Afin d'analyser la stabilité thermodynamique de l'alliage $Ti_{0.5}Mg_{0.5}N$ dans sa structure SQS-32, il était nécessaire d'évaluer les énergies de formation et de cohésion, deux critères majeurs permettant de trancher sur la stabilité. L'énergie de cohésion est définie comme l'énergie qu'il faut fournir pour séparer le solide en ses constituants isolés, elle est donnée par la formule [164]:

$$E_{coh} = \frac{1}{x + y + z} [E_{total} - xE_{atom}^{Ti} - yE_{atom}^{Mg} - zE_{atom}^N] \quad (4.9)$$

ou x, y et z qui sont les nombres d'atomes Ti, Mg et N respectivement dans la supercelle. Les énergies des atomes isolés sont calculées dans un réseau cubique à faces centrées *FCC* de paramètre de maille allant jusqu'à 30 Bohr [165].

L'énergie ou enthalpie de formation quant à elle, est définie comme étant la différence entre l'énergie totale du solide et les énergies des atomes constituants dans leurs états stables, donnée par la formule [164]

$$\Delta H = \frac{1}{x + y + z} (E_{total} - xE_{solid}^{Ti} - yE_{solid}^{Mg} - zE_{solid}^N) \quad (4.10)$$

ou x, y et z qui sont les nombres d'atomes Ti, Mg et N respectivement dans la supercelle, les constituants Ti, Mg et N sont pris dans la structure hexagonale compacte (groupe d'espace P_{63}/mcc) [166–168] avec les positions atomiques (1/3, 2/3, 3/4) et (2/3, 1/3, 1/4).

L'énergie de formation et de cohésion d'après les équations (4.10) et (4.9) ainsi calculées à $k = 0$ ont respectivement les valeurs -4.184 eV/atome et -7.728 eV/atome, les valeurs négatives de ces énergies indiquent que la formation de cet alliage est favorable à partir de ses éléments constitutifs.

4.2.7 Préparation de la structure $Ti_{0.5}Mg_{0.5}N$

4.2.8 Approche ab initio

C'est l'étape la plus importante dans un calcul ab-initio, elle consiste à déterminer les paramètres d'équilibre du réseau, quatre étapes nous ont été nécessaires, nous avons commencé en premier à déterminer le volume d'équilibre V_0 via un calcul self-consistent de l'énergie totale pour plusieurs valeurs du paramètre du réseau. Les valeurs de l'énergie $E(V)$ ont été ensuite ajustées par l'équation d'état de Murnaghan. Le paramètre a_1 de cette structure est calculé suivant la formule:

$$a_1^3 = \frac{V_0}{f (c/a)_0 (b/a)_0} \quad (4.11)$$

ou f est le facteur de forme qui peut être soit calculé manuellement ou soit tiré du fichier "case.scf0", les paramètres b_1 et c_1 peuvent être tirés respectivement de

$(b/a)_0$ et $(c/a)_0$. Ces nouvelles valeurs a_1, b_1 et c_1 vont servir à la construction d'un nouveau fichier "case.struct".

la deuxième et la troisième étapes consiste à varier b/a et c/a en fixant le volume initial pour extraire b_2 et c_2 , le a_2 est calculé selon l'équation (4.11).

Une fois que les paramètres d'équilibre du réseau sont calculés, on effectue une relaxation géométrique afin d'identifier la géométrie menant à une contrainte minimale, qui revient ici à la minimisation des forces qui s'appliquent à chacun des atomes constituant l'alliage à l'aide du théorème d'Hellmann-Feynman [169, 170] en utilisant le package MINI du code Wien2k (voir tableau (4.8)).

Dans cette optimisation, nous avons pris en considération les trois états magnétiques: antiferromagnétique (AFM), Non magnétique (NM), ferromagnétique (FM) combinés dans les deux configurations voir figure (4.14) et tableau (4.7) approchée (Near) noté ici par la lettre N et éloignée (Far) par la lettre F donnant en tout six états possibles: AFM-N, NM-N, FM-N et AFM-F, NM-F et enfin FM-F.

La préparation de cette structure était menée par l'utilisation de l'approche GGA+U en variant potentiel d'Hubbard U de 0 à 8 eV par un pas de 2. Les valeurs des paramètres d'équilibre du réseau calculés et prédis sont reportées dans le tableau (4.15) pour les six états considérés.

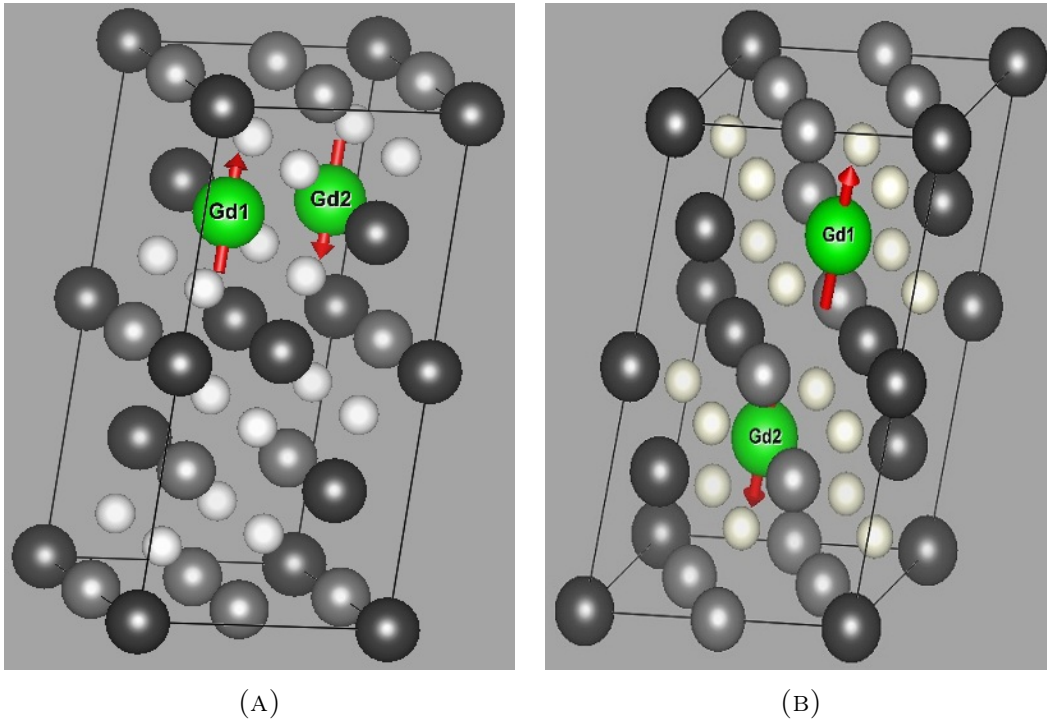


FIGURE 4.14: Cette figure illustre les deux situations (A) approchée et (B) éloignée ou on a substitué les Ti par les deux atomes Gd.

Phase	Hubbard (eV)	Paramètre de maille			Paramètre de maille		
		V	c/a	b/a	V	c/a	b/a
AFM		342,554	2,021	1,143	342,837	1,980	1,143
FM	U=0	342,171	2,021	1,432	342,645	1,980	1,143
NM		336,683	2,015	1,143	337,059	1,980	1,143
AFM		343,206	2,023	1,143	343,294	1,980	1,143
FM	U=2	343,081	2,022	1,143	343,117	1,980	1,143
NM		339,277	1,980	1,432	339,336	1,980	1,143
AFM		343,702	2,023	1,143	344,215	1,980	1,143
FM	U=4	343,657	2,023	1,157	343,378	1,980	1,143
NM		338,984	2,021	1,104	338,416	1,980	1,143
AFM		344,003	1,980	1,141	344,355	1,980	1,143
FM	U=6	344,060	1,980	1,142	344,209	1,980	1,143
NM		339,245	1,980	1,143	338,155	1,980	1,143
AFM		344,149	1,980	1,142	344,468	1,980	1,143
FM	U=8	344,184	1,980	1,142	344,558	1,980	1,143
NM		340,195	2,023	1,143	339,017	1,980	1,143

FIGURE 4.15: Les rapports entre les paramètres d'équilibre du réseau $a/b, c/a$ et le volume en ($\text{\AA}^3$) de la structure $Ti_{0.5}Mg_{0.5}N$ dopé Gd pour les plus proches voisins à gauche et les plus loin à droite calculés par l'approximation GGA+U en variant U de 0 à 8 eV

	Position atomique	distance Ti-Ti(A°)
Configuration (A)	(0,75,0,625,0,75) (0,25,0,375,0,75)	2,6458
Configuration (B)	(0,25,0,375,0,75) (0,750,625,0,25)	6,3501

TABLEAU 4.7: tableau de positions

TABLEAU 4.8: Comparaison entre l'énergie totale du composé $Ti_6Gd_2Mg_8N_{16}$ avant et après la relaxation dans la phase la plus stable en fonction de U

U(eV)	Arrangement	$E_{GGA+U}^{nomrelax}(Ry)$	$E_{GGA+U}^{relax}(Ry)$
0	AFM	-60327.7224	-60328.3784
2	FM	-60327.6269	-60328.3404
4	FM	-60327.5335	-60328.3061
6	FM	-60327.4526	-60328.2717
8	FM	-60327.3805	-60328.2439

4.3 Propriétés optiques

4.3.1 Introduction

La réalisation des composants pour diverses applications en particulier dans l'optoélectroniques fondés à la fois sur les phénomènes électroniques et optiques comme par exemple les émetteurs en particulier les diodes à laser ou électroluminescente ,les détecteurs de rayonnement optique utilisant le principe de l'effet photoélectrique, les fibres optiques [171] s'appuie en grande partie sur la connaissance des propriétés optiques des matériaux.

Essentiellement, ces propriétés tel que l'absorption, réflexion, réfraction, dispersion voir (4.17) résultent de l'interaction électromagnétique de fréquence variable avec la matière déclenchant des transitions électroniques entre les niveaux de la bande de valence et de la bande de conduction selon les processus d'absorption et d'émission [172]. Dans cette partie nous allons tenter de présenter les propriétés optiques de notre semi-conducteur $Ti_{0.5}Mg_{0.5}N$ à l'aide des méthodes ab initio implémentés dans le code Wien2k détaillées dans la figure (4.16). Son algorithme est basé sur la méthode de la DFT en utilisant la méthode d'approximation du Gradient Généralisé GGA-PBE et GGA+mBJ. Les calculs exigent un échantillonnage très fin possible de la zone de Brillouin, pour se faire nous avons utilisé une grille de $(18 \times 16 \times 9)$ suivant $\vec{k}_x$, $\vec{k}_y$ et $\vec{k}_z$ générant 3000 points dans la première zone de

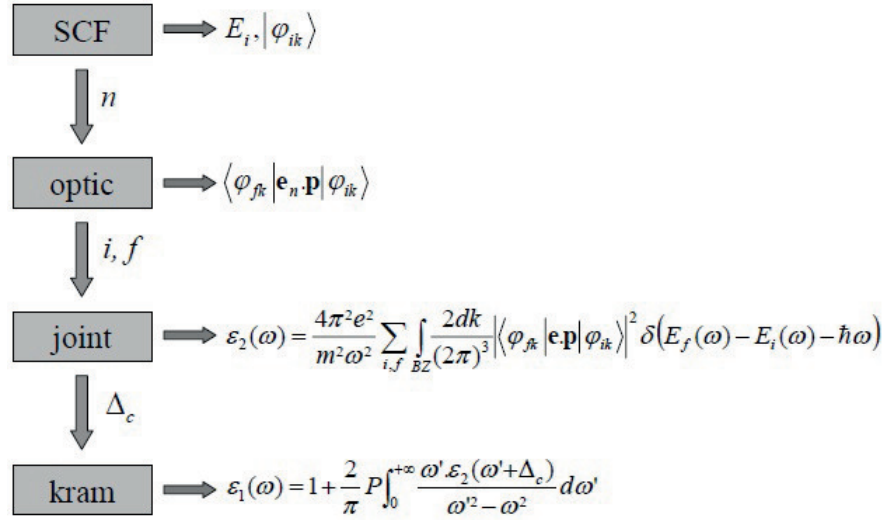


FIGURE 4.16: Schéma de procédure du calcul de la constante diélectrique complexe implémentée dans le code Wien2k. En encadré les différentes routines du programme, à droite la formule utilisée [173]

Brillouin et 288 point dans la zone irréductible IBZ. Nous insisterons particulièrement sur la gamme de fréquences allant de l'infrarouge à l'ultraviolet, qui donnent de nombreux renseignements sur les structures électroniques et par le visible.

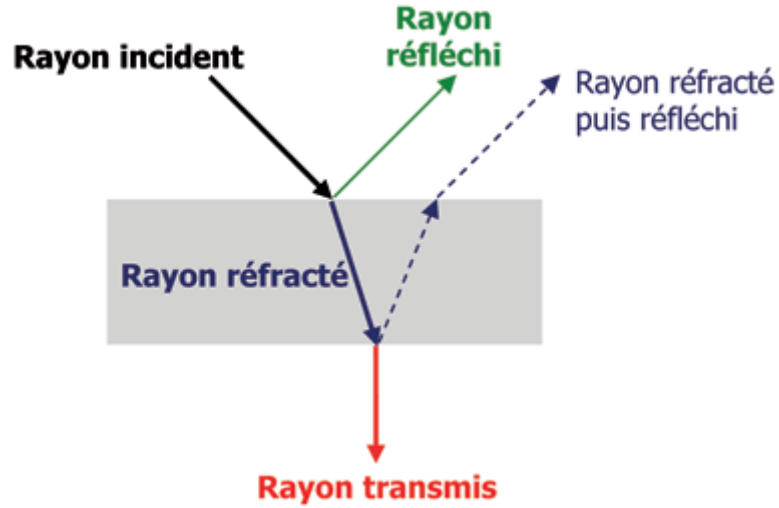


FIGURE 4.17: Les Différents phénomènes optiques se produisant durant l'interaction lumière matière.

4.3.2 Rappel théorique

La formulation mathématique de la majorité des propriétés optiques est basée sur la permittivité ou la fonction diélectrique complexe $\epsilon(\omega)$ qui représente la réponse linéaire d'un matériau à une radiation électromagnétique externe de fréquence ω ,

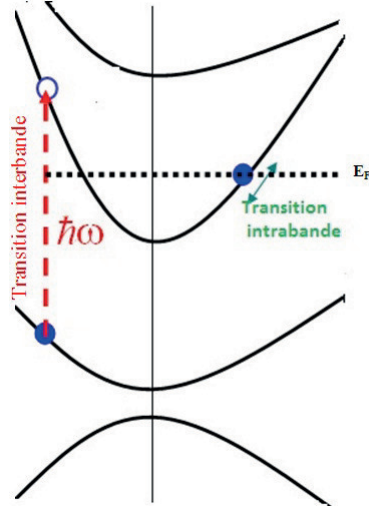


FIGURE 4.18: Les deux transitions liées à l'interaction de la lumière avec le milieu [175]

c'est un concept mathématique qui n'est pas accessible expérimentalement à partir des mesures optiques directes [174], elle s'exprime par:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (4.12)$$

Où $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ sont les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique respectivement.

Les transitions qui résultent de l'interaction de la lumière avec le milieu sont de deux types: le premier dit inter-bande, concerne les transitions électroniques d'un photon entre deux bandes distinctes, qui est généralement la bande de valence et de conduction. L'autre, dit intra-bande, concerne les transitions électroniques qui ont lieu au sein de la bande de conduction et qui ne sont importante que dans le cas des métaux voir figure (4.18) de sorte que:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon^{\text{inter}}(\omega) + \varepsilon^{\text{intra}}(\omega) \quad (4.13)$$

La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique exprime les pertes de l'énergie incidente dans le matériau par absorption, elle est directement liée à la structure de bande électronique, elle est calculée en sommant sur toutes les transitions possibles des états occupés vers les états inoccupés [176]:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{i,f} \int_{BZ} \frac{2dk}{(2\pi)^2} |\langle \varphi_{fk} | e.p | \varphi_{ik} \rangle|^2 \delta(E_f(\omega) - E_i(\omega) - \hbar\omega) \quad (4.14)$$

Où $\langle \varphi_{fk} | e.p | \varphi_{ik} \rangle$ représente les composantes de la matrice du moment dipolaire

et $\hbar\omega$ est l'énergie du photon incident, $|\varphi_{ik}\rangle$ est l'état initial occupé, $|\varphi_{fk}\rangle$ est l'état final inoccupé.

La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ est reliée à la partie imaginaire par les relations de réciprocité de Kronig et Kramers [177]:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (4.15)$$

Où P est la valeur de l'intégrale

$$P = \lim_{a \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\omega-a} \frac{\varepsilon(\omega') d\omega'}{\omega - \omega'} + \lim_{a \rightarrow 0} \int_{\omega+a}^{+\infty} \frac{\varepsilon(\omega') d\omega'}{\omega - \omega'} \quad (4.16)$$

Lorsqu'une radiation électromagnétique tombe sur une surface d'un milieu, elle peut subir plusieurs phénomènes, une portion est réfléchiée dans le milieu initial et une autre pénètre mais en changeant de direction c'est le phénomène de réfraction. Ce phénomène est caractérisé par un indice dit de réfraction complexe donné par :

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (4.17)$$

les grandeurs $n(\omega)$ et $k(\omega)$ sont appelées respectivement l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction ou également indice d'atténuation et qui sont liés à la fonction diélectrique par la relation:

$$\varepsilon(\omega) = N^2(\omega) \quad (4.18)$$

d'où

$$\begin{aligned} \varepsilon_1(\omega) &= n^2 - k^2 \\ \varepsilon_2(\omega) &= 2nk \end{aligned} \quad (4.19)$$

la résolution du système d'équations (4.19) donne pour ces deux grandeurs:

$$\begin{aligned} n(\omega) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\varepsilon_1 + \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} \right]^{1/2} \\ k(\omega) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1 \right]^{1/2} \end{aligned} \quad (4.20)$$

D'autre part, il arrive que lorsque la lumière traverse un milieu une portion est absorbée après avoir parcouru une certaine distance dans le matériau, si on définit l'intensité du faisceau incident par I_0 et x comme étant la profondeur dans le semi-conducteur alors l'intensité de la lumière traversant le semi-conducteur est donnée par la relation empirique de Beer-Lambert [178]:

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (4.21)$$

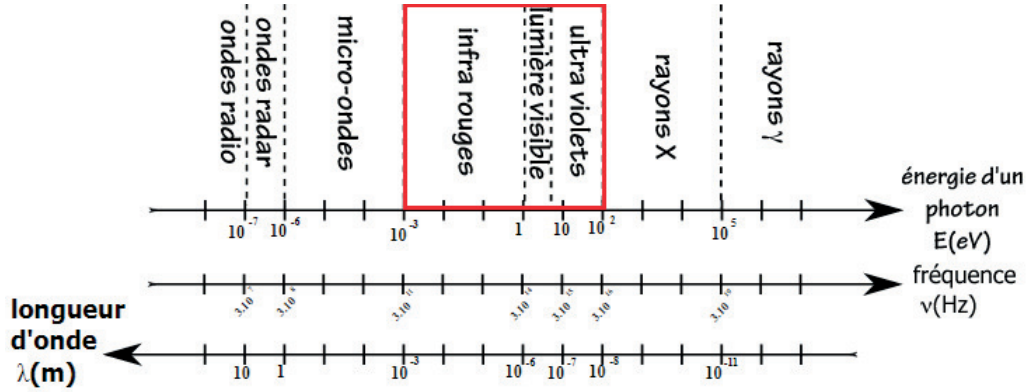


FIGURE 4.19: Spectre de travail théorique du rayonnement électromagnétique choisi pour l'étude des propriétés optiques de notre semi-conducteur [179]

la grandeur α de l'équation (4.21) est appelée le coefficient d'absorption du semi-conducteur, elle est liée au coefficient d'extinction $K(\omega)$ par la relation:

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} K(\omega) \quad (4.22)$$

ainsi comme peut le voir plus le coefficient d'extinction est élevé plus le semi-conducteur est absorbant.

Pour la portion de la lumière qui est envoyée en arrière par la surface du milieu, on la caractérise par le coefficient de réflexion noté $R(\omega)$, pour une incidence normale du rayonnement sur la surface d'un solide le coefficient de réflexion est donnée par la formule de Fresnel:

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 \quad (4.23)$$

ce qui donne d'après les formules précédentes en fonction des constantes optiques n et k :

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (4.24)$$

4.3.3 Analyse des spectres optiques

Avant de commencer l'analyse de ces propriétés optiques, et comme on manque d'études expérimentales ou théoriques, les résultats obtenus et qui vont suivre seront considérés comme simplement des prédictions pour ce semi-conducteur et l'approximation GGA+mBJ comme une correction.

Les figures (4.19(a)) et (4.19(b)) montrent la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique complexe en fonction de l'énergie du photon incident ω dans les deux approximations GGA-PBE et GGA+mBJ pour une radiation électromagnétique hypothétique s'étendant énergiquement de 0 à 40 eV correspondant

au domaine spectral allant de l'IR aux rayons UV voir figure (4.19), cette grandeur n'étant réelle que pour un champ statique. Comme on peut le voir, la valeur statique $\epsilon_0(\omega)$ de la partie réelle a pour valeur 11.48 et croit jusqu'à atteindre une valeur maximum en 1.75 eV au-delà elle décroît progressivement et devient négative dans certains intervalles d'énergies, ceci montre que dans ces régions d'énergie, les ondes électromagnétiques incidentes sont principalement dispersées ¹ par ce semi-conducteur dans ces zones d'énergie dont son utilisation à des fins de protection contre les radiations dans cette gamme d'énergie. A haute fréquence la constante diélectrique est donné par la relation:

$$\epsilon_\infty = n^2 \quad (4.25)$$

elle est estimée à 1.84.

La partie imaginaire statique a pour valeur 0.113, mais comme les semi-conducteurs présentent une bande interdite aux électrons caractérisée par une énergie de gap, ces derniers ne peuvent se mouvoir dans le cristal que si leurs énergies sont supérieures ou égales à la largeur de la bande interdite, ainsi le matériau reste transparent pour toutes les excitations inférieures à son gap. Ce qui explique que la partie imaginaire est nulle dans la partie inférieure du spectre de la figure (4.19(a)) au dessous de 0.46 eV en GGA-PBE et 1.22 eV (gamme infra-rouge) dans l'approximation GGA+mBJ qui sont très proches du gap électronique à savoir 0.403 eV et 1.184, au-delà, on remarque une croissance rapide de $\epsilon_2(\omega)$ avec une succession de pics qui sont dues aux transitions inter-bandes entre les états de la bande de valence et ceux de la bande de conduction. Le premier pic de forte intensité est situé à 2.43 eV, suivi par trois pics distingués situés respectivement à 3.34 eV, 4.69 eV et 6.88 eV .

A l'aide de la structure de bandes et la densité discutées dans les sections ci-dessus, nous avons pu identifié ces différents pics.

La valeur de l'indice de réfraction calculée près de la limite de zéro-fréquence ou l'indice de réfraction statique $n(\omega = 0)$ l'indice de réfraction est relié à la constante diélectrique par:

$$n(0) = \sqrt{\epsilon_1(0)} \quad (4.26)$$

et a pour valeur 3.42.

Vue l'importance de ce paramètre surtout pour les guides d'ondes optiques, plusieurs modèles ont été suggéré pour le calculer, on peut citer la relation de Moss [181] qui relie l'indice de réfraction à celui du gap:

$$E_g n^4 = k \quad (4.27)$$

¹Le phénomène de dispersion se dit lorsque les fréquences qui composent un faisceau lumière son séparées (dispersées) par un milieu et forment un spectre multicolore [180]

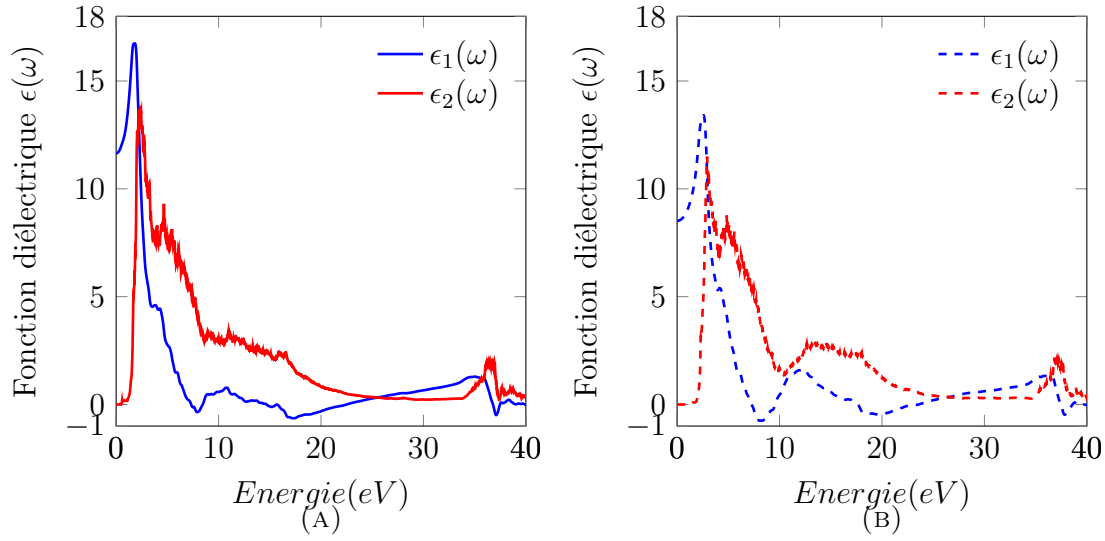


FIGURE 4.20: La variation de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du photon incident du composé $Ti_{0.5}Mg_{0.5}N$ dans l'approximation GGA-PBE en (A) et GGA+mBJ en (B)

Approximation	n calculer à partir de			Valeur Théorique
	Moss	Ravindra	Hervé	
GGA-PBE	4.04	3.81	3.71	3.42
GGA-mBJ	3.09	3.15	3.13	3.12

TABLEAU 4.9: Calcul de l'indice de réfraction en fonction du gap dans les deux approximations GGA-PBE et GGA+mBJ théorique et par les trois modèles.

k une constante valant 108 eV, le modèle de Ravindra [182] qui établit une forme linéaire entre le Gap et l'indice de réfraction:

$$aE_g + b = n \quad (4.28)$$

a et b sont des constantes avec $a=4.16$ et $b=-0.85 \text{ eV}^{-1}$. On a la relation empirique de Hervé [183] donnée par:

$$n = \sqrt{1 + \left(\frac{A}{B + E_g} \right)^2} \quad (4.29)$$

avec $A=13.6 \text{ eV}$ et $B=3.4 \text{ eV}$. Les résultats ainsi trouvés sont conformes, le tableau (4.9) représente à titre comparatif les valeurs trouvées et celles calculées.

Nous pouvons voir à partir de la figure (4.19(a)) que l'indice de réfraction a une allure croissante à basse énergie dans la région infrarouge-visible, il atteint une valeur maximale égale 4.19 à environ 1.95 eV. Cette valeur élevée de $n(\omega)$ nous indique que

notre semi-conducteur se comporte comme un matériau opaque² pour cette onde électromagnétique incidente. Le même phénomène se répète à haute énergie (plus de 20 eV). À partir du spectre de coefficient d'extinction $k(\omega)$, nous pouvons constater qu'il n'y a aucune absorption dans la région de faible énergie ($k(\omega)$ est nul dans cette gamme énergétique); résultat qui indique que notre semi-conducteur est transparente aux rayonnements visible et infrarouge.

L'absorption figure (4.20(a)) débute à environ 0.44 eV point correspond au gap d'énergie fondamentale, d'où le coefficient d'extinction commence à augmenter avec l'énergie des photons jusqu'à ce qu'il atteigne un sommet d'environ $368.3 \cdot 10^4/cm$ dans la région ultraviolet indiquant que notre semi-conducteur pourrait être un matériau fluorescent en plus puisque ce semi-conducteur a une absorbance maximale dans l'ultra-violet, il peut utiliser comme capteur.

²Un matériau est opaque s'il ne permet pas le passage des rayons lumineux. On ne peut rien percevoir à travers celui-ci.

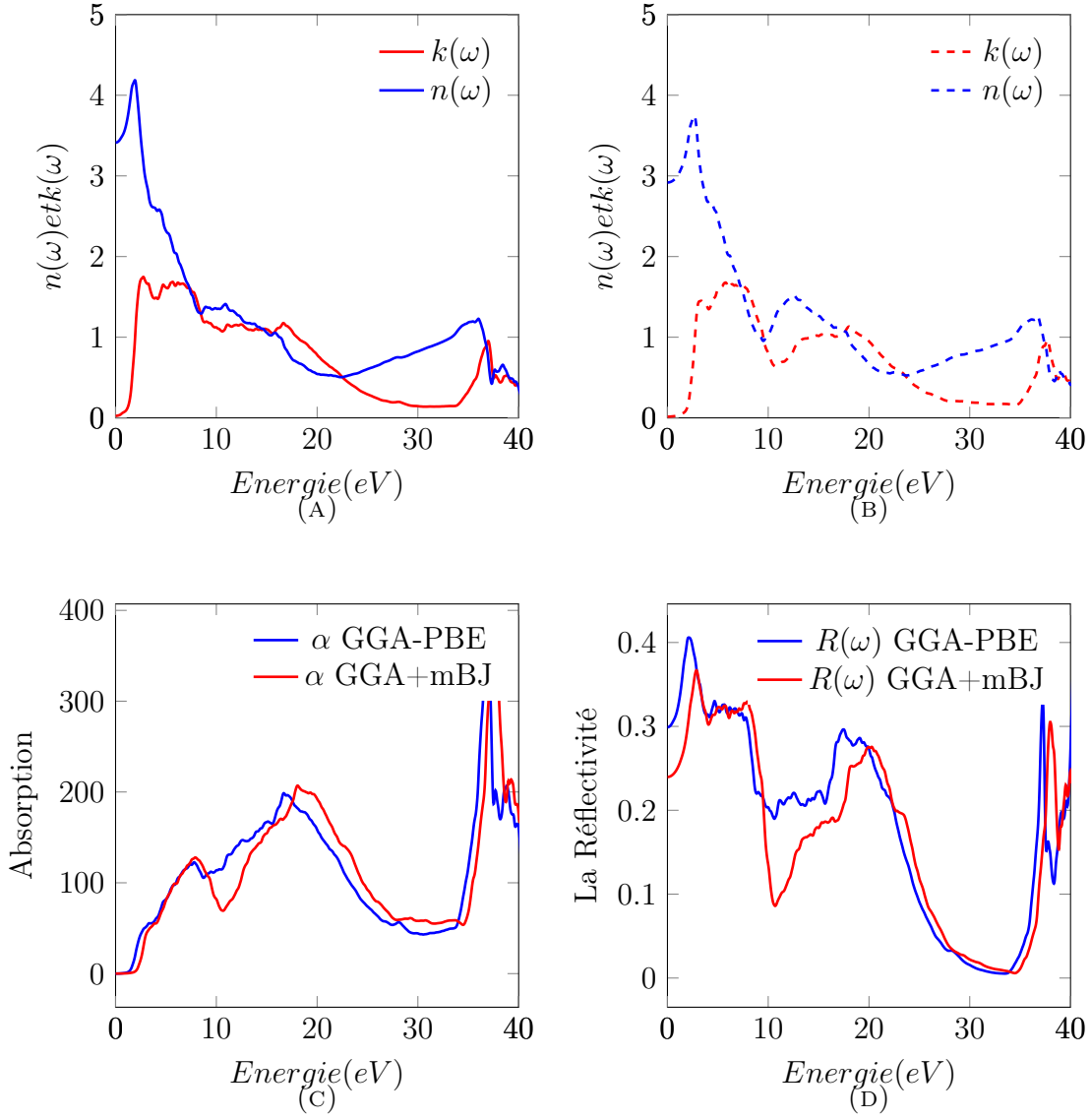


FIGURE 4.21: Spectre de l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction en (A) et (B), (C) l'absorption et (D) la réflectivité du composé $Ti_{0.5}Mg_{0.5}N$ en GGA-PBE et GGA+mBJ.

4.4 Stabilité magnétique

Afin de déterminer la phase magnétique la plus stable de la structure $Ti_6Gd_2Mg_8N_{16}$, on a évalué les énergies totales d'équilibre de deux façons: en fonction de l'interaction coulombienne effective U_{eff} et en fonction du volume pour les six configurations: FM-N, AFM-N, NM-N, FM-F, AFM-F et NM-F en variant la valeur du potentiel d'Hubbard U de 0 à 10 eV. Ces valeurs sont représentées sur les figures (4.22), (4.23), (4.24) et (4.25).

Les calculs montrent que ce composé favorise la configuration ferromagnétique near c'est à dire FM-N caractérisée par l'énergie d'équilibre la plus minimale, nous remarquons que l'augmentation du paramètre d'Hubbard U n'a apporté aucun effet sur la stabilité, cependant on ne peut rien prédire sur la valeur de U donnant les meilleurs résultats en absence des résultats expérimentaux.

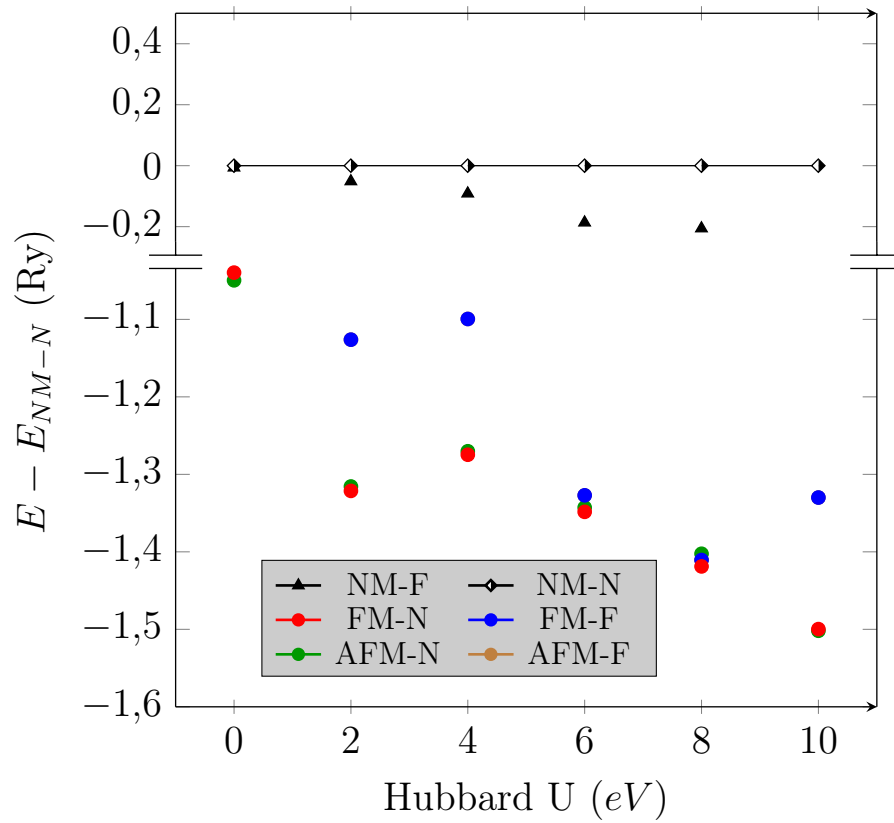


FIGURE 4.22: Calcul de l'énergie totale en fonction de Hubbard du composé $Ti_6Gd_2Mg_8N_{16}$ dans les six configurations FM-N, AFM-N, NM-N, FM-F, AFM-F et NM-F en utilisant l'approche du GGA-PBE.

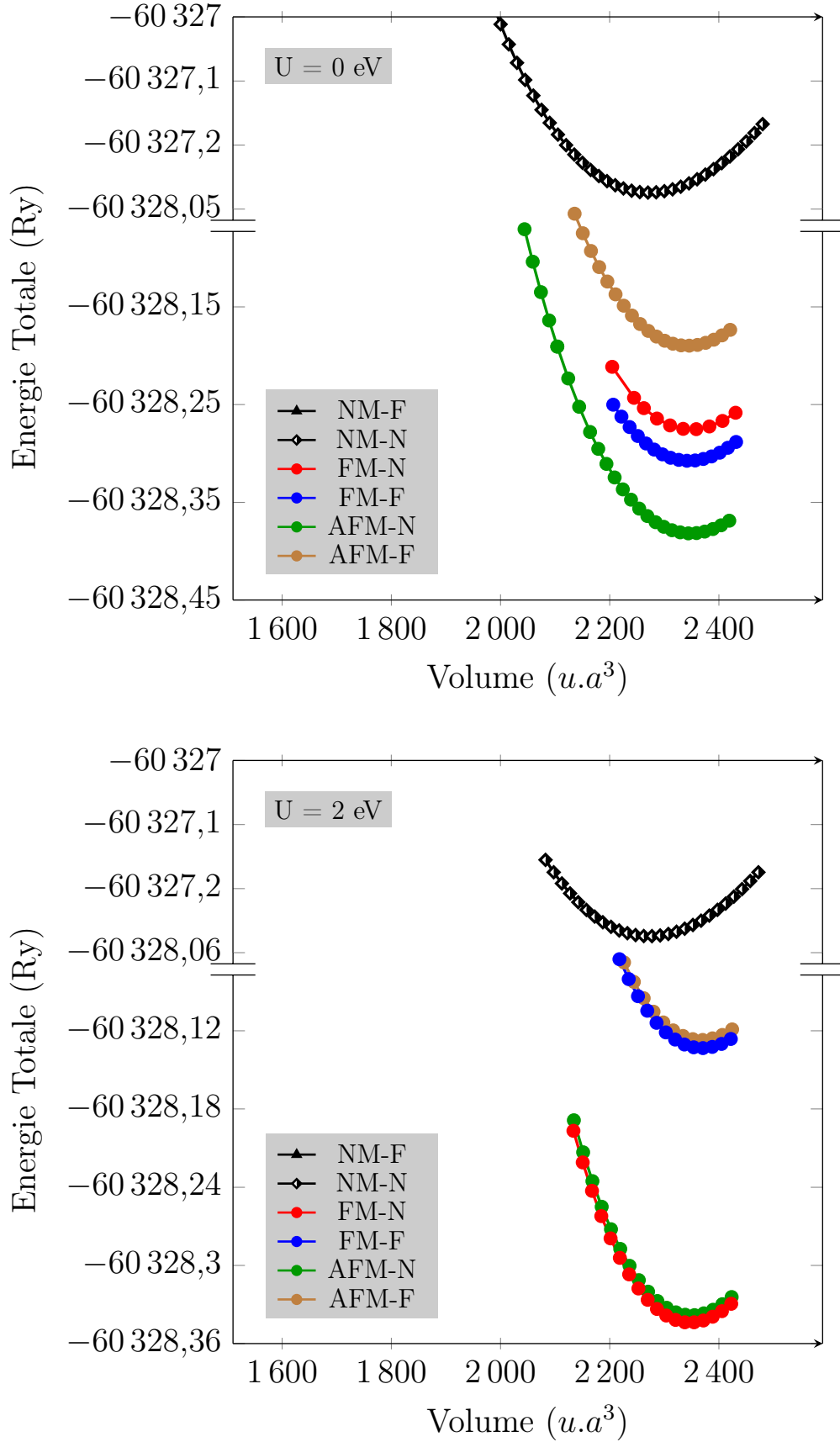


FIGURE 4.23: Calcul de l'énergie totale en fonction du volume du composé $Ti_6Gd_2Mg_8N_{16}$ dans les six configurations FM-N, AFM-N, NM-N, FM-F, AFM-F et NM-F en utilisant l'approche du GGA-PBE pour le potentiel Hubbard 0 et 2 eV

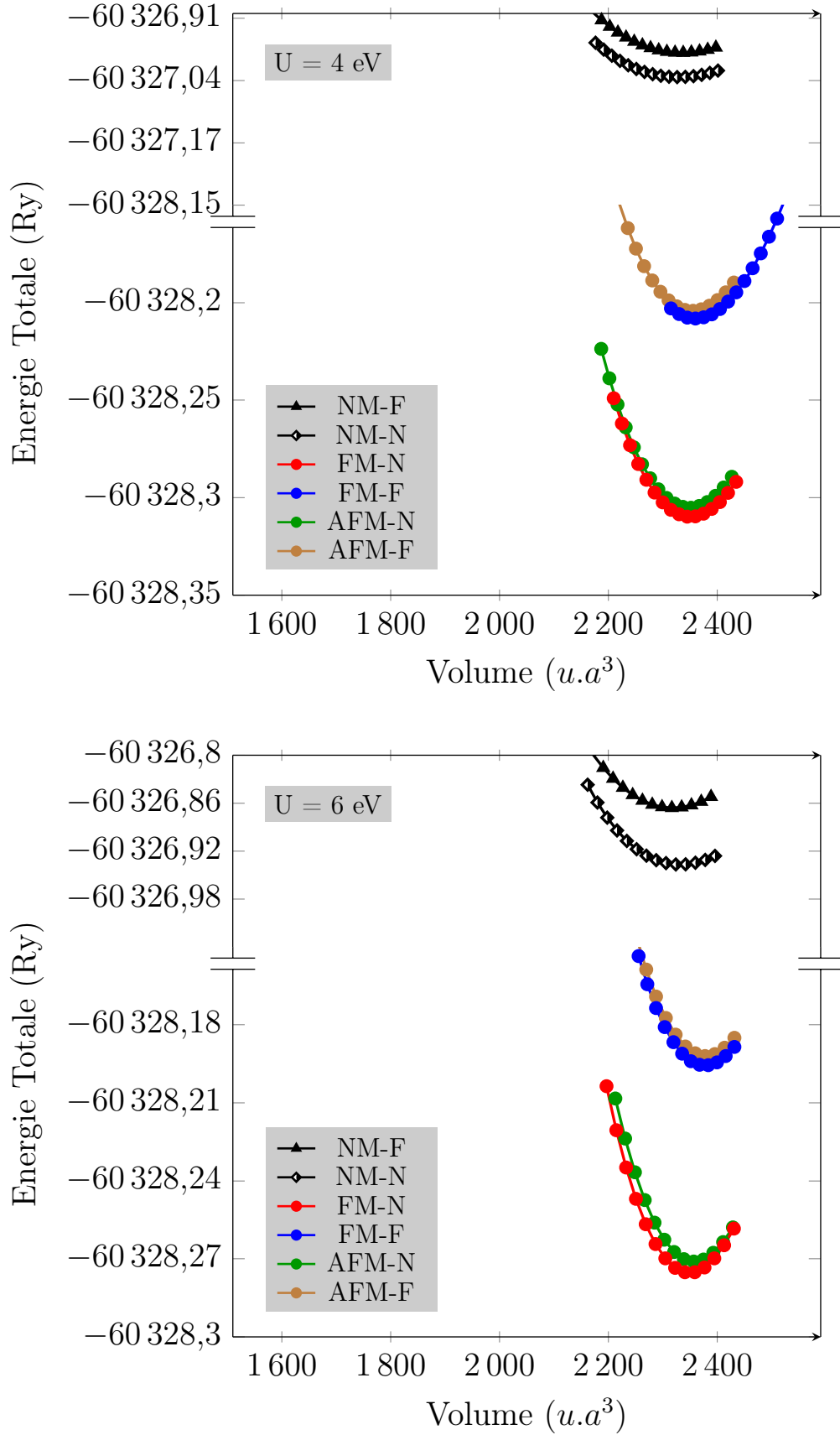


FIGURE 4.24: Calcul de l'énergie totale en fonction du volume du composé $Ti_6Gd_2Mg_8N_{16}$ dans les six configurations FM-N, AFM-N, NM-N, FM-F, AFM-F et NM-F en utilisant l'approche du GGA-PBE pour le potentiel Hubbard 4 et 6 eV.

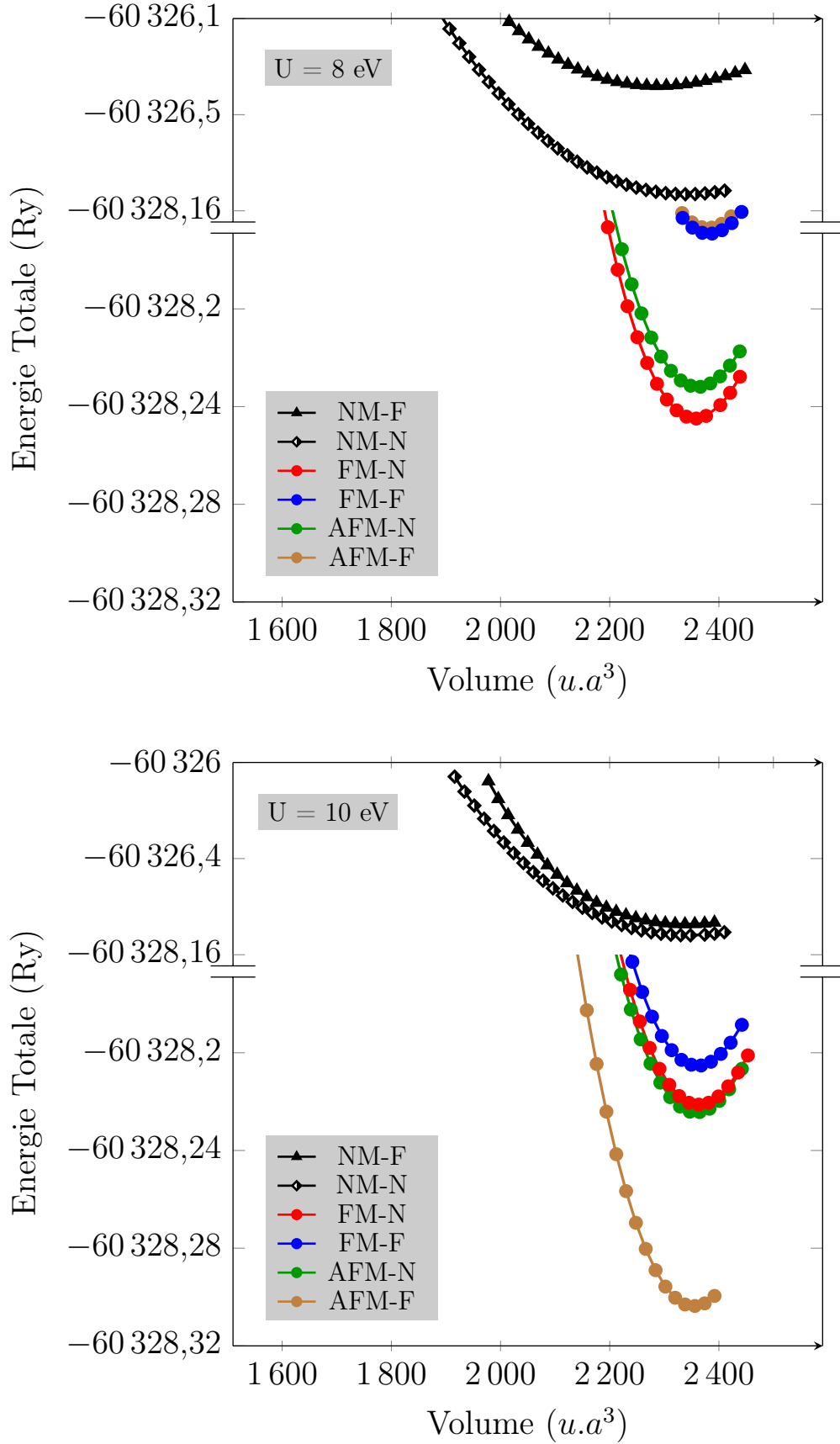


FIGURE 4.25: Calcul de l'énergie totale en fonction du volume du composé $Ti_6Gd_2Mg_8N_{16}$ dans les six configurations FM-N, AFM-N, NM-N, FM-F, AFM-F et NM-F en utilisant l'approche du GGA-PBE pour le potentiel Hubbard 8 et 10 eV.

4.5 La densité d'états du composé $Ti_6Gd_2Mg_8N_{16}$

Afin d'avoir une idée sur le caractère demi-métallique et sur la distribution des électrons dans les bandes de valence et de conduction, nous avons calculé les densités d'états totales (DOS) et partielles (PDOS) de ce composé $Ti_6Gd_2Mg_8N_{16}$ dans la configuration la plus stable ou le Gd est placé en position substitutionnelle. Le calcul de cette densité a nécessité 50 points spéciaux dans la zone de Brillouin totale (BZ). A cet effet, nous avons effectué un calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle pour les spins majoritaires et minoritaires.

Pour la bonne détermination de ces états, nous avons utilisé les deux approches PBE-GGA et TB-mBJ, et afin d'obtenir des résultats précis pour ce système caractérisé par les états fortement corrélés existants dans les couches localisées 4f du Gd partiellement remplies, nous avons également utilisé le paramètre d'Hubbard U qui désigne l'interaction de Coulomb intra-atomique, ce dernier a été varié dans une marge entre 0-10 eV.

Les figures (4.26) et (4.27) représentent les densités d'états électroniques totales et partielles projetées entre -10 et 10 eV, le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies. Nous remarquons que sous l'effet Hubbard, les états Gd-4f sont déplacés de part et d'autre du niveau de Fermi à -6 eV pour les spins minoritaires et à +8 eV pour les spins majoritaire. Le caractère demi-métallique est observé pour cette structure dans les deux approximations, ceci est visible grâce à la non symétrie des états de spins up et les états de spins down, la bande de valence de spin majoritaire est métallique, alors l'autre bande de valence de spin minoritaire est semi-conductrice .

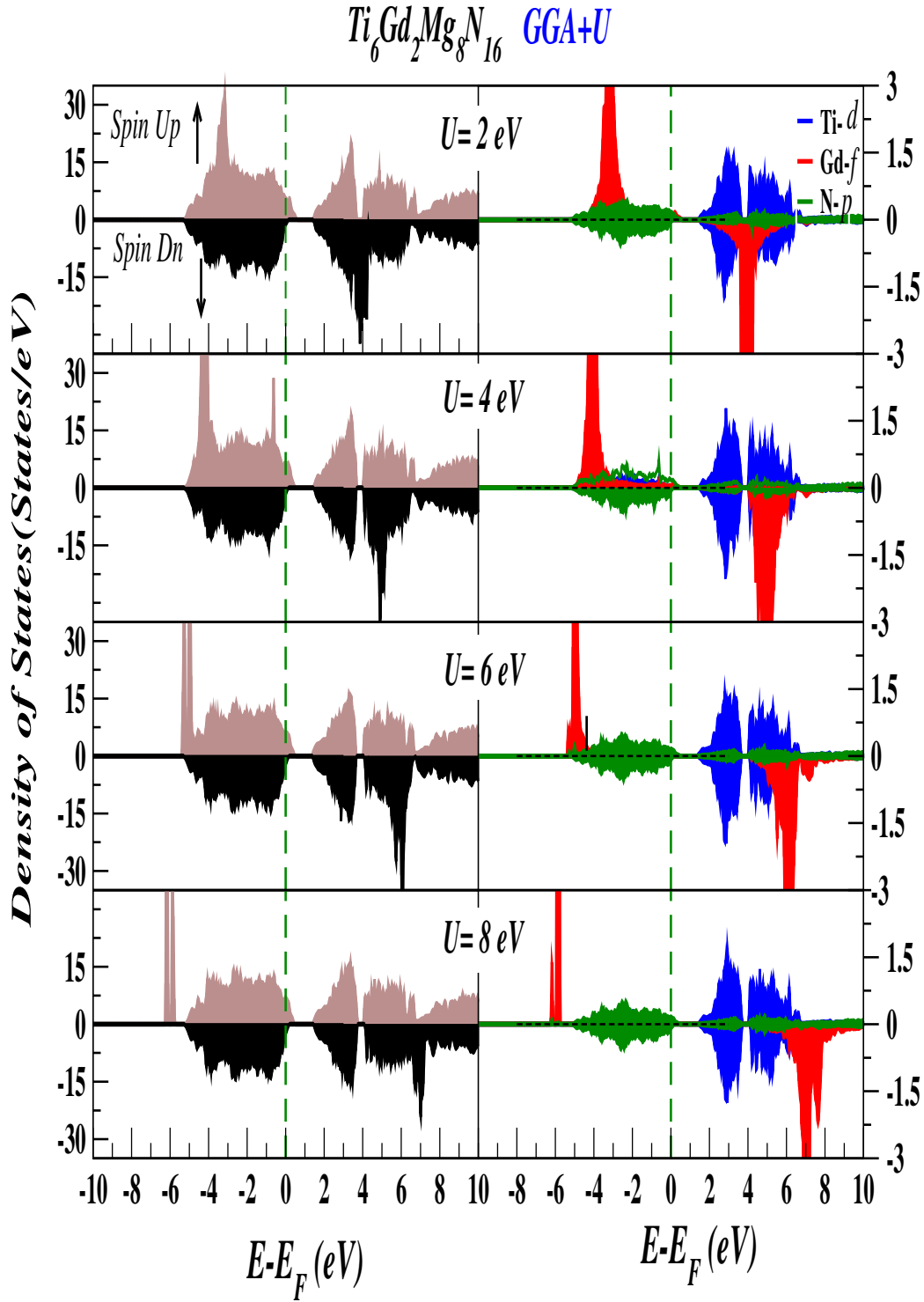


FIGURE 4.26: Densités d'états pour les spins d'électrons majoritaires et minoritaires de $Ti_6Gd_2Mg_8N_{16}$ et les états partielles: Ti 3d, Gd 4f and N 2p en fonction de U pour l'orbital f dans l'approche GGA-PBE.

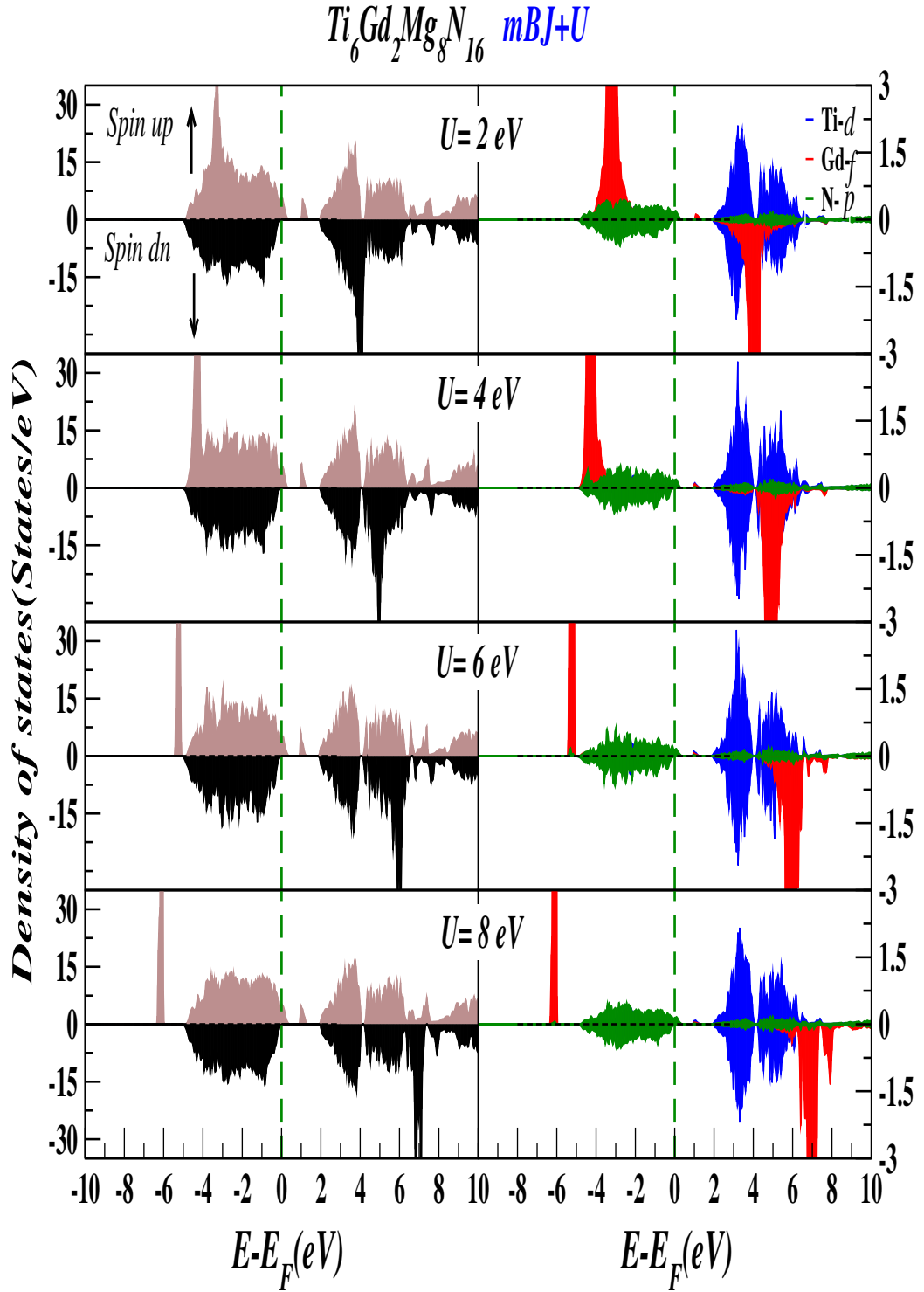


FIGURE 4.27: Densités d'états pour les spins d'électrons majoritaires et minoritaires de $Ti_6Gd_2Mg_8N_{16}$ et les états partiels: Ti 3d, Gd 4f and N 2p en fonction de U pour l'orbital f dans l'approche GGA-PBE incluant le potentiel modifié mBJ.

4.6 Moments magnétiques

En utilisant la méthode auto cohérente FP-LAPW, une étude systématique a été effectuée pour examiner l'effet d'incorporer l'élément de terre rare Gd dans l'alliage sur les propriétés magnétiques. Le tableau (4.10) résume les différentes valeurs calculées des moments magnétiques totaux et locaux de la cellule unité de notre alliage dopé $Ti_6Gd_2Mg_8N_{16}$ ainsi que les contributions des sphères atomiques et de la région interstitielle.

Il ressort de ces valeurs calculées par l'approche GGA+U que la majeure partie de ces moments magnétiques sont fortement localisées dans le site de l'élément Gd qui provient principalement des états f et le reste est distribué sur les autres atomes, avec de faibles contributions de l'atome de titane (Ti), de l'atome de magnésium (Mg), de l'azote (N) et de la région interstitielle. Les valeurs négatives du moment magnétique des atomes de N ont pour effet de réduire le moment magnétique total et en même temps confirme qu'ils sont alignés antiparallèlement aux Gd. Étant donné que cet alliage n'a vu le jour que durant la rédaction de cette thèse, aucune valeur expérimentale des moments magnétiques n'est disposée.

Hubbard	Moment magnétique (μ_B)					
	Total (u)	Gd	Ti	Mg	N	Intertisiel
2 eV	12.524	6.762	0.053	0.003	-0.083	-0.014
4 eV	12.686	6.820	0.051	0.003	-0.080	-0.004
6 eV	12.726	6.855	0.046	0.003	-0.079	-0.020
8 eV	12.957	6.881	0.045	0.003	-0.067	-0.027

TABLEAU 4.10: les moments magnétiques totaux et partiels calculés par l'approximation GGA+U dans la phase ferromagnétique du composé $Ti_6Gd_2Mg_8N_{16}$

Toujours selon le tableau, on constate que la règle de Slater–Pauling qui prédit que le moment magnétique totale calculé pour demi-métal doit être un entier est vérifiée puisqu'elle a une valeur de 12 μ_B d'où leur pouvoir d'exploitation dans le domaine de la spintronique.

4.7 La température de Curie

Un point crucial dans le développement de matériaux semi-conducteur magnétique dilués (DMS), est leur température de Curie T_c dépend fortement de la composition et qui devra être supérieure à la température ambiante pour toute application potentielle en spintronique. Cette température est définie comme étant la température au-dessus de laquelle le champ magnétique dans les matériaux ferromagnétiques va disparaître, et ces matériaux vont devenir paramagnétiques. La cause est que lorsque la température augmente, la magnétisation diminue graduellement, arrivant au voisinage d'une valeur critique bien définie, elle chute abruptement à zéro, l'énergie thermique deviendra plus importante que l'énergie de l'interaction magnétique provoquant ainsi une rupture progressive de l'ordre de spin. Plus la température de Curie est élevée par rapport à la température ambiante et plus le matériau est potentiellement intéressant pour l'électronique de spin, ceci a entraîné une compétition internationale dans la quête des matériaux à haute température critique.

La température de Curie T_c est ultimement liée à la physique quantique, de très nombreux travaux ont été consacrés au calcul de cette température à travers plusieurs modèles comme celui de Ising [152] et de Heisenberg qui sera utilisé ici.

Si les opérateurs de spin sont traités classiquement comme des vecteurs, l'hamiltonien de l'interaction spin-spin interaction peut être écrit comme :

$$H = - \sum_{i \neq j} J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j \quad (4.30)$$

ou le S_i ($\vec{S}_j$) est le moment cinétique de spin du Gd localisé dans le site $i(j)$ et J_{ij} est l'interaction d'échange qui dépend généralement de la distance entre les spins, et de l'orientation du vecteur $\vec{r}_i - \vec{r}_j$, dans le cas présent nous considérons que cette interaction de spin est limitée juste à ces premiers plus proches voisins .

D'autre part dans ce modèle, la fonction de Brillouin est liée à la différence d'énergie $\Delta E = E_{AFM} - E_{FM}$ par [184]

$$\Delta E = S^2 \sum_{n \neq 0} J_{n0} \quad (4.31)$$

nous sommions sur tous les sites n des cations.

Cette même fonction de Brillouin est liée à la température de Curie par :

$$k_B T_c = \frac{2}{3} S^2 \sum_{n \neq 0} J_{n0} \quad (4.32)$$

en combinant les deux équations 4.31 et 4.32 nous obtenons une relation intéressante qui sera utilisée par la suite pour évaluer T_c :

$$T_c = \frac{2 \Delta E}{3 K_B} \quad (4.33)$$

les valeurs calculées de cette température en fonction de l'interaction coulombienne effective U_{eff} sont reportées dans le tableau 4.11.

$U(eV)$	$\Delta E(eV)$	$T_C(K)$
2	0,06199	479,65
4	0,04525	350,08
6	0,03885	300,59
8	0,03383	261,78

TABLEAU 4.11: La température de Curie et la différence d'énergie ΔE entre les deux phases AFM et FM du Gd fonction de U

Chapitre 5

Conclusions et perspectives

Dans cette thèse de doctorat, nous avons présenté une analyse théorique de l'effet de dopage sur la structure électronique de l'alliage $Ti_{0.5}Mg_{0.5}N$ dopé gadolinium (Gd) en utilisant à la fois les approximations PBE-GGA et TB-mBJ. Nous avons en premier temps démontré le caractère semi-conducteur $Ti_{1-x}Mg_xN$ à la concentration 0.5 pour le Mg, puis de présenter une description quantitative de l'effet du dopage du Gd sur la structure électronique de cet alliage et d'autre part, prédire de nouveaux matériaux multifonctionnels innovants à la spintronique. Pour cela, différentes propriétés physiques électroniques, magnétiques et la température de curie de l'alliage dopé ont été étudiées et analysées utilisant la méthode L/APW+lo basées sur la théorie de la fonctionnelle de densité. Nos résultats obtenus sont énumérés ci-après :

Premièrement, une étude de la structure électronique des composés parents TiN et MgN a été étudiée en utilisant deux types d'approximations GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE. Les paramètres structuraux (les constantes de réseau et les modules de compressibilité) et les propriétés électroniques (les structures de bandes, les densités d'états partielles et totales et les densités de charge électroniques) ont été calculés et discutés. Les deux approximations GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE ont montré que les deux composés étudiés sont de caractère métallique.

nous avons ensuite étudié les phases de stabilité de l'alliage $Ti_{1-x}Mg_xN$ à différentes concentrations (0.0,0.25,0.50,0.75,1.00) générées par l'approche de celle de "structures spéciales quasi-aléatoires" (SQS) Special Quasirandom Structures – SQS's) implémentée dans le code "ATAT", puis par utilisation de la méthode des ondes planes augmentée linéairement à potentiel totale (FP-LAPW) et sur la base des calculs de la densité d'états nous avons prédit une transition de phase métal-semi-conducteur à une concentration valant 0.5 pour le Mg.

La seconde partie a été consacrée à l'étude de l'effet du dopage par le gadolinium (Gd) dans le semi-conducteurs $Ti_{1-x}Mg_xN$ en utilisant les deux approximations,

PBE-GGA et PBE-GGA+U.

Pour rendre compte des effets de corrélation dans ces systèmes, nous avons appliqués un paramètre Hubbard U sur les électrons localisés 4f-Gd partiellement remplis et les valeurs de U sont variées dans une gamme d'énergie entre 2 et 10 eV avec un pas de 2 eV.

Après le dopage, l'étude de stabilité magnétique pour les six phases dans les positions rapprochées (near) et éloignées (far) montre que notre matériau étudié favorise l'ordre ferromagnétique pour la configuration proche des deux atomes gadolinium (FM-N). les calculs des densités d'états DOS indique un caractère métallique, cependant l'approche mBJ-GGA-PBE connu par ses résultats remarquables pour les propriétés électroniques en particulier les gaps d'énergies qui sont très comparables aux résultats expérimentaux indique un caractère demi-métallique. De plus, les calculs prédisent un moment magnétique entier en unité magnéton de Bohr signe d'un caractère demi-métallique, avec des valeurs de température de Curie T_C très intéressantes.

L'alliage $Ti_{1-x}Mg_xN$ dopé Gd qui présente des valeurs élevées de températures de Curie pourrait constituer un très bon candidat pour la spintronique, mais en raison de l'absence totale de données expérimentales et théoriques, notre étude reste prédictive.

Nous envisagerons par la suite dans les proches perspectives, de faire une étude théorique du co-dopage extrinsèque de cet alliage avec les atomes du Mn dans le but de savoir si le co-dopage extrinsèque peut conduire à un comportement ferromagnétique à température ambiante, et d'examiner l'effet de la pression sur la structure électronique de cet alliage.

Bibliography

- [1] A. van de Walle et al. “Efficient stochastic generation of Special Quasirandom Structures”. In: *Calphad* 42 (2013), pp. 13–18.
- [2] Björn Alling. “Metal to semiconductor transition and phase stability of Ti_{1-x}Mg_xN_y alloys investigated by first-principles calculations”. In: *Physical Review B* 89.8 (2014), p. 085112.
- [3] Baiwei Wang et al. “Growth and properties of epitaxial Ti_{1-x}Mg_xN (001) layers”. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 36.6 (2018), p. 061501.
- [4] Henri Lilen. *Une brève histoire de l’électronique*. Librairie Eyrolles - Paris 5e., 2003.
- [5] John Bardeen and Walter Hauser Brattain. “The transistor, a semi-conductor triode”. In: *Physical Review* 74.2 (1948), p. 230.
- [6] HF Dylla and Steven T Corneliussen. “John Ambrose Fleming and the beginning of electronics”. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 23.4 (2005), pp. 1244–1251.
- [7] Jack S Kilby. *Miniaturized electronic circuits*. US Patent 3,138,743. 1964.
- [8] André Loranger. *Dictionnaire biographique et historique de la micro-informatique*. Editions multimondes., 2000.
- [9] Gordon Moore. “Moore’s law”. In: *Electronics Magazine* 38.8 (1965), p. 114.
- [10] SA Wolf et al. “Spintronics: a spin-based electronics vision for the future”. In: *science* 294.5546 (2001), pp. 1488–1495.
- [11] Jean-Claude Soret. *La spintronique: quand les électrons se mettent au break-dance*. Université François-Rabelais., 2014.
- [12] Kazunori Sato et al. “First-principles theory of dilute magnetic semiconductors”. In: *Reviews of modern physics* 82.2 (2010), p. 1633.
- [13] Mario Norberto Baibich et al. “Giant magnetoresistance of (001) Fe/(001) Cr magnetic superlattices”. In: *Physical review letters* 61.21 (1988), p. 2472.
- [14] G Binash. “P. grunberg, F. Saurenbach and W. Zinn”. In: *Phys. Rev. B* 39 (1989), p. 4828.

- [15] SSP Parkin, N More, and KP Roche. “Oscillations in exchange coupling and magnetoresistance in metallic superlattice structures: Co/Ru, Co/Cr, and Fe/Cr”. In: *Physical review letters* 64.19 (1990), p. 2304.
- [16] RA De Groot et al. “New class of materials: half-metallic ferromagnets”. In: *Physical Review Letters* 50.25 (1983), p. 2024.
- [17] Agnès Barthélémy, Martin Bowen, and Joël Cibert. “De nouveaux matériaux pour l’électronique de spin”. In: *Reflète de la physique* 17 (2009), pp. 6–11.
- [18] Lucien Besombes et al. “Semi-conducteurs magnétiques dilués”. In: *Bulletin de la Société française de physique* 153 (2006), pp. 5–9.
- [19] Chang Ming Fang, GA De Wijs, and RA De Groot. “Spin-polarization in half-metals”. In: *Journal of Applied Physics* 91.10 (2002), pp. 8340–8344.
- [20] Iosif Galanakis and Peter H Dederichs. “Half-metallicity and Slater-Pauling behavior in the ferromagnetic Heusler alloys”. In: *Half-metallic Alloys*. Springer, 2005, pp. 1–39.
- [21] Feng Lei et al. “Half-metallic full-Heusler compound Ti₂NiAl: A first-principles study”. In: *Journal of Alloys and Compounds* 509.17 (2011), pp. 5187–5189.
- [22] Nazmiye Kervan and Selçuk Kervan. “Half-metallic properties in the Fe₂TiP full-Heusler compound”. In: *Intermetallics* 37 (2013), pp. 88–91.
- [23] JMD Coey and M Venkatesan. “Half-metallic ferromagnetism: Example of CrO₂”. In: *Journal of Applied Physics* 91.10 (2002), pp. 8345–8350.
- [24] Yu S Dedkov, Ulrich Rüdiger, and Gernot Güntherodt. “Evidence for the half-metallic ferromagnetic state of Fe₃O₄ by spin-resolved photoelectron spectroscopy”. In: *Physical Review B* 65.6 (2002), p. 064417.
- [25] Z Szotek et al. “Electronic structure of half-metallic double perovskites”. In: *Physical Review B* 68.10 (2003), p. 104411.
- [26] San-Dong Guo and Bang-Gui Liu. “Improved half-metallic ferromagnetism of transition-metal pnictides and chalcogenides calculated with a modified Becke-Johnson exchange potential”. In: *EPL (Europhysics Letters)* 93.4 (2011), p. 47006.
- [27] Tianshan Zhao et al. “Ferromagnetic and Half-Metallic FeC₂ Monolayer Containing C₂ Dimers”. In: *ACS applied materials & interfaces* 8.39 (2016), pp. 26207–26212.
- [28] Warren E Pickett and Jagadeesh S Moodera. “Half metallic magnets”. In: *Physics Today* 54.5 (2001), pp. 39–45.
- [29] Alexandre Bataille. “Etude des propriétés physiques des films de Fe₃O₄ épitaxiés et de la polarisation en spin à l’interface Fe₃O₄/Al₂O₃”. PhD thesis. Université Paris Sud, 2005.

- [30] K Westerholt et al. “Magnetism and Structure of Magnetic Multilayers Based on the Fully Spin Polarized Heusler Alloys Co_2MnGe and Co_2MnSn ”. In: *Half-metallic Alloys*. Springer, 2005, pp. 67–112.
- [31] Jacek K Furdyna. “Diluted magnetic semiconductors”. In: *Journal of Applied Physics* 64.4 (1988), R29–R64.
- [32] H Ohno et al. “(Ga, Mn) As: a new diluted magnetic semiconductor based on GaAs”. In: *Applied Physics Letters* 69.3 (1996), pp. 363–365.
- [33] KG Günther. “Dépôt en phase vapeur de composés semi-conducteurs III-V (traduit)”. In: *Zeitschrift für Naturforschung A* 13.12 (1958), pp. 1081–1089.
- [34] Hideo Ohno. “Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic”. In: *science* 281.5379 (1998), pp. 951–956.
- [35] V Novák et al. “Curie point singularity in the temperature derivative of resistivity in (Ga, Mn) As”. In: *Physical review letters* 101.7 (2008), p. 077201.
- [36] Mu Wang et al. “Achieving high curie temperature in (ga, mn) as”. In: *Applied Physics Letters* 93.13 (2008), p. 132103.
- [37] Mamadou Lamine Diallo. “Apport de la sonde atomique tomographique dans l’étude structurale et magnétique du semi-conducteur magnétique 6H-SiC implanté avec du fer: vers un semi-conducteur magnétique à température ambiante”. PhD thesis. Normandie Université, 2017.
- [38] T Dietl. “Ferromagnetic transition in diluted magnetic semiconductors”. In: *Condensed Matter Physics* (1999).
- [39] F Matsukura et al. “Transport properties and origin of ferromagnetism in (Ga, Mn) As”. In: *Physical Review B* 57.4 (1998), R2037.
- [40] Axel Haury. “Hétérostructures à puits quantique Cd (Mn) Te/CdMgZnTe dopées p-gaz de trous et phase ferromagnétique”. PhD thesis. Université Joseph Fourier (Grenoble), 1997.
- [41] LA Donohue, J Cawley, and JS Brooks. “Deposition and characterisation of arc-bond sputter TixZryN coatings from pure metallic and segmented targets”. In: *Surface and Coatings Technology* 72.1-2 (1995), pp. 128–138.
- [42] O Knotek et al. “Development of low temperature ternary coatings for high wear resistance”. In: *Surface and Coatings Technology* 42.1 (1990), pp. 21–28.
- [43] M Girleanu et al. “The role of structural properties on damage behaviour of titanium and aluminium nitride coatings: An EXAFS and TEM study”. In: *Surface and Coatings Technology* 204.12-13 (2010), pp. 2042–2045.
- [44] O Banakh et al. “Spectroellipsometric evaluation of colour and oxidation resistance of TiMgN coatings”. In: *Thin Solid Films* 455 (2004), pp. 650–655.

- [45] Sakip Onder et al. “Magnesium substituted hydroxyapatite formation on (Ti, Mg) N coatings produced by cathodic arc PVD technique”. In: *Materials Science and Engineering: C* 33.7 (2013), pp. 4337–4342.
- [46] Peter Capper, Stuart Irvine, and Tim Joyce. “Epitaxial Crystal Growth: Methods and Materials”. In: *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials* (2007), pp. 271–301.
- [47] Charles Kittel, Paul McEuen, and Paul McEuen. *Introduction to solid state physics*. Vol. 8. Wiley New York, 1996.
- [48] Neil W Ashcroft and N David Mermin. “Solid state physics (holt, rinehart and winston, new york, 1976)”. In: *Google Scholar* 403 (2005).
- [49] Paul Drude. “Zur elektronentheorie der metalle; II. Teil. galvanomagnetische und thermomagnetische effecte”. In: *Annalen der physik* 308.11 (1900), pp. 369–402.
- [50] Arnold Sommerfeld. “Zur elektronentheorie der metalle auf grund der fermischen statistik”. In: *Zeitschrift für Physik* 47.1-2 (1928), pp. 1–32.
- [51] Felix Bloch. “Über die quantenmechanik der elektronen in kristallgittern”. In: *Zeitschrift für physik* 52.7-8 (1929), pp. 555–600.
- [52] Jean P Mercier, Gérald Zambelli, and Wilfried Kurz. *Introduction à la science des matériaux*. Vol. 1. PPUR presses polytechniques, 1999.
- [53] Julien Morin. “Étude de fils semi-conducteurs dopés individuels par techniques locales d’analyse desurface.” PhD thesis. niversité de Grenoble, 2013.
- [54] Jean-Louis Basdevant, Jean Dalibard, and Manuel Joffre. *Mécanique quantique*. Editions Ecole Polytechnique, 2002.
- [55] Otto Stern. “Ein Weg zur experimentellen Prüfung der Richtungsquantelung im Magnetfeld”. In: *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* 7.1 (1921), pp. 249–253.
- [56] A Herpin. “Le champ moléculaire”. In: *Le Journal de Physique Colloques* 32.C1 (1971), pp. C1–4.
- [57] S Velasco and Francisco Román. “Determining the Curie Temperature of Iron and Nickel”. In: *The Physics Teacher* 45 (Sept. 2007), pp. 387–389. DOI: [10.1119/1.2768702](https://doi.org/10.1119/1.2768702).
- [58] Rochelle M Cornell and Udo Schwertmann. *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*. John Wiley & Sons, 2003.
- [59] Marinus J Dekkers. “Magnetic properties of natural pyrrhotite. II. High-and low-temperature behaviour of Jrs and TRM as function of grain size”. In: *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 57.3-4 (1989), pp. 266–283.
- [60] MD Towler et al. “Ab initio study of MnO and NiO”. In: *Physical Review B* 50.8 (1994), p. 5041.

- [61] Louis Néel. “Propriétés magnétiques de l’état métallique et énergie d’interaction entre atomes magnétiques”. In: *Annales de Physique*. Vol. 11. 5. EDP Sciences. 1936, pp. 232–279.
- [62] H Ohno et al. “Magnetotransport properties of p-type (In, Mn) As diluted magnetic III-V semiconductors”. In: *Physical Review Letters* 68.17 (1992), p. 2664.
- [63] D Ferrand et al. “Carrier-induced ferromagnetism in p- Zn 1- x Mn x Te”. In: *Physical Review B* 63.8 (2001), p. 085201.
- [64] H Saito et al. “Room-Temperature Ferromagnetism in a II-VI Diluted Magnetic Semiconductor Z n 1- x C r x T e”. In: *Physical review letters* 90.20 (2003), p. 207202.
- [65] ML Reed et al. “Room temperature ferromagnetic properties of (Ga, Mn) N”. In: *Applied Physics Letters* 79.21 (2001), pp. 3473–3475.
- [66] T Jungwirth et al. “Theory of ferromagnetic (III, Mn) V semiconductors”. In: *Reviews of Modern Physics* 78.3 (2006), p. 809.
- [67] M Bolduc. “C. Awo-A ouda, A. Stollenwerk et al”. In: *Phys. Rev. B* 71 (2005), p. 651.
- [68] Nathalie BEN LAHOUCINE. “L’exploitation des terres rares au Groenland:Enjeux et risques pour l’environnement”. PhD thesis. Université Libre de Bruxelles, 2013.
- [69] Honoratus Leigh Thomas. “On the capture of electrons by moving electrified particles”. In: *Proc. R. Soc. Lond. A* 114.768 (1927), pp. 561–576.
- [70] Enrico Fermi. “Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorietà dell’atome”. In: *Rend. Accad. Naz. Lincei* 6.602-607 (1927), p. 32.
- [71] Vladimir Fock. “Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems”. In: *Zeitschrift für Physik* 61.1-2 (1930), pp. 126–148.
- [72] Pierre Hohenberg and Walter Kohn. “Inhomogeneous electron gas”. In: *Physical review* 136.3B (1964), B864.
- [73] Walter Kohn and Lu Jeu Sham. “Self-consistent equations including exchange and correlation effects”. In: *Physical review* 140.4A (1965), A1133.
- [74] John Clarke Slater. “The self consistent field and the structure of atoms”. In: *Physical Review* 32.3 (1928), p. 339.
- [75] Max Born and Robert Oppenheimer. “Zur quantentheorie der molekeln”. In: *Annalen der Physik* 389.20 (1927), pp. 457–484.
- [76] Enrico Fermi. “Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorietà dell’atome”. In: *Rend. Accad. Naz. Lincei* 6.602-607 (1927), p. 32.

- [77] Eliezer Shalom, Ghatak Ajoy, and Hora Heinrich. *Fundamentals Of Equations Of State*. World Scientific, 2002.
- [78] Eliezer Shalom, Ghatak Ajoy, and Hora Heinrich. *Fundamentals Of Equations Of State*. World Scientific, 2002.
- [79] KAI-CHIA CHENG. “CALCULATION OF THE COHESIVE ENERGY OF METALS BY THE FERMI-THOMAS METHOD”. In: ().
- [80] DR Hartree. “The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field II: Some Results and Discussion”. In: *Proc. Camb. Phil. Soc.* Vol. 24. 11. 1928, p. 111.
- [81] JC Slater. “JC Slater, Phys. Rev. 34, 1293 (1929)”. In: *Phys. Rev.* 34 (1929), p. 1293.
- [82] Vladimir Fock. “Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems”. In: *Zeitschrift für Physik* 61.1-2 (1930), pp. 126–148.
- [83] Thierry Leininger and Julien Toulouse. “Relever le défi de la résolution de l’équation de Schrödinger”. In: *L’Actualité Chimique* 382 (2014), pp. 13–21.
- [84] Per-Olov Löwdin. “Correlation Problem in Many-Electron Quantum Mechanics I. Review of Different Approaches and Discussion of Some Current Ideas”. In: *Advances in chemical physics* (1958), pp. 207–322.
- [85] Lu Jeu KOHN Walter et SHAM. “Self-consistent equations including exchange and correlation effects”. In: *Physical Review Letters* 140.4A (1965), A1133.
- [86] Paul Adrien Maurice Dirac. “Quantum mechanics of many-electron systems”. In: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 123.792 (1929), pp. 714–733.
- [87] Seymour H Vosko, Leslie Wilk, and Marwan Nusair. “Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis”. In: *Canadian Journal of physics* 58.8 (1980), pp. 1200–1211.
- [88] John P Perdew. “Accurate density functional for the energy: Real-space cutoff of the gradient expansion for the exchange hole”. In: *Physical Review Letters* 55.16 (1985), p. 1665.
- [89] John P Perdew. “Generalized gradient approximations for exchange and correlation: A look backward and forward”. In: *Physica B: Condensed Matter* 172.1-2 (1991), pp. 1–6.
- [90] John P Perdew et al. “Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation”. In: *Physical review B* 46.11 (1992), p. 6671.

- [91] John P Perdew et al. “Erratum: Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation”. In: *Physical Review B* 48.7 (1993), p. 4978.
- [92] John P Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. “Generalized gradient approximation made simple”. In: *Physical review letters* 77.18 (1996), p. 3865.
- [93] Kieron Burke, John P Perdew, and Matthias Ernzerhof. “Why the generalized gradient approximation works and how to go beyond it”. In: *International journal of quantum chemistry* 61.2 (1997), pp. 287–293.
- [94] John P Perdew et al. “Accurate density functional with correct formal properties: A step beyond the generalized gradient approximation”. In: *Physical review letters* 82.12 (1999), p. 2544.
- [95] Fabien Tran and Peter Blaha. “Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential”. In: *Physical review letters* 102.22 (2009), p. 226401.
- [96] AD Becke and Marc R Roussel. “Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model”. In: *Physical Review A* 39.8 (1989), p. 3761.
- [97] John Hubbard. “Electron correlations in narrow energy bands”. In: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 276.1365 (1963), pp. 238–257.
- [98] John Hubbard. “Electron correlations in narrow energy bands III. An improved solution”. In: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 281.1386 (1964), pp. 401–419.
- [99] Henri Alloul. *Physique des électrons dans les solides*. Vol. 1. Editions Ecole Polytechnique, 2007.
- [100] VI Anisimov and O Gunnarsson. “Density-functional calculation of effective Coulomb interactions in metals”. In: *Physical Review B* 43.10 (1991), p. 7570.
- [101] Akio Kotani and Haruhiko Ogasawara. “Theory of core-level spectroscopy in actinide systems”. In: *Physica B: Condensed Matter* 186 (1993), pp. 16–20.
- [102] EL-AHMAR YAMINA. “Etude ab-initio de la structure magnétique de Mg₂X (X=Si,Ge,Sn) dopés Gadolinium”. PhD thesis. Université Djilali Liabès, Sidi Bel-Abbès, 2019.
- [103] O Krogh Anderson. “Linear methods in band theory”. In: *Physical Review B* 12.8 (1975), p. 3060.
- [104] JC Slater. “Energy band calculations by the augmented plane wave method”. In: *Advances in quantum chemistry*. Vol. 1. Elsevier, 1964, pp. 35–58.
- [105] John C Slater. “Wave functions in a periodic potential”. In: *Physical Review* 51.10 (1937), p. 846.

- [106] DR Hamann. “Semiconductor charge densities with hard-core and soft-core pseudopotentials”. In: *Physical Review Letters* 42.10 (1979), p. 662.
- [107] Peter Blaha and Karlheinz Schwarz. “Electron densities and chemical bonding in TiC, TiN, and TiO derived from energy band calculations”. In: *International Journal of Quantum Chemistry* 23.4 (1983), pp. 1535–1552.
- [108] ABRE WIEN. “Improving the efficiency of FP-LAPW calculations. M. Petersen, F. Wagner, L. Hufnagel, M. Scheffler, P. Blaha, K. Schwarz.” In: ().
- [109] Peter Blaha et al. “wien2k”. In: *An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties* (2001).
- [110] W Weber. “Lattice dynamics of transition-metal carbides”. In: *Physical Review B* 8.11 (1973), p. 5082.
- [111] R Ahuja et al. “Structural, elastic, and high-pressure properties of cubic TiC, TiN, and TiO”. In: *Physical review B* 53.6 (1996), p. 3072.
- [112] Tanmoy Das, Sudipta Deb, and Abhijit Mookerjee. “Study of electronic structure and elastic properties of transition metal and actinide carbides”. In: *Physica B: Condensed Matter* 367.1-4 (2005), pp. 6–18.
- [113] AJ Wang et al. “Structural and elastic properties of cubic and hexagonal TiN and AlN from first-principles calculations”. In: *Computational Materials Science* 48.3 (2010), pp. 705–709.
- [114] Hui Li et al. “Structural, elastic and electronic properties of transition metal carbides TMC (TM= Ti, Zr, Hf and Ta) from first-principles calculations”. In: *Solid State Communications* 151.8 (2011), pp. 602–606.
- [115] Anurag Srivastava, Mamta Chauhan, and RK Singh. “High-pressure phase transitions in transition metal carbides XC (X= Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta): a first-principle study”. In: *Phase Transitions* 84.1 (2011), pp. 58–66.
- [116] VI Ivashchenko, PEA Turchi, and VI Shevchenko. “Phase transformation B1 to B2 in TiC, TiN, ZrC and ZrN under pressure”. In: *arXiv preprint arXiv:1309.6210* (2013).
- [117] Mamta Chauhan and Dinesh C Gupta. “Structural, electronic, mechanical and thermo-physical properties of TMN (TM= Ti, Zr and Hf) under high pressures: A first-principle study”. In: *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 42 (2014), pp. 77–90.
- [118] Christian Kunkel, Francesc Vines, and Francesc Illas. “Transition metal carbides as novel materials for CO₂ capture, storage, and activation”. In: *Energy and Environmental Science* 9.1 (2016), pp. 141–144.
- [119] Tyler J Harrington et al. “Phase stability and mechanical properties of novel high entropy transition metal carbides”. In: *Acta Materialia* 166 (2019), pp. 271–280.

- [120] J. O. Brittain C. Shibata C. Kimura. In: *Mater. Sci Eng A* 111 (1989).
- [121] Edmund K Storms. *The Refractory*. Vol. 2. Elsevier, 2016.
- [122] Nicolas Tranchant. “Synthèse et caractérisation de diamants monocristallins pour applications de détecteur de rayonnements”. PhD thesis. Rennes, INSA, 2008.
- [123] Shanyong Zhang and Weiguang Zhu. “TiN coating of tool steels: a review”. In: *Journal of Materials Processing Technology* 39.1-2 (1993), pp. 165–177.
- [124] Per Hedenqvist et al. “How TiN coatings improve the performance of high speed steel cutting tools”. In: *Surface and Coatings Technology* 41.2 (1990), pp. 243–256.
- [125] Stéphane Grosso. “Revêtements architecturés de Ti, TiN et TiO élaborés par pulvérisation cathodique au défilé sur des fils en acier inoxydable: relation entre la composition chimique, la microstructure et les propriétés d’usage”. PhD thesis. Université Grenoble Alpes, 2017.
- [126] Hari Singh Nalwa. *Handbook of surfaces and interfaces of materials, five-volume set*. Elsevier, 2001.
- [127] RE Goosey. “Developments in titanium alloys for aerospace”. In: *Metals and materials* 5.8 (1989), pp. 451–454.
- [128] M-F Guidoin and RG Guidoin. “Sélection des matériaux pour la conception et le développement du boier d’un coeur artificiel total implantable: supériorité du titane et de ses alliages”. In: *ITBM-RBM* 25.3 (2004), pp. 126–138.
- [129] Sergey Dubinskiy. “Ti-Nb-(Zr, Ta) superelastic alloys for medical implants: thermomechanical processing, structure, phase transformations and functional properties”. PhD thesis. Ecole de technologie supérieure, 2013.
- [130] Wafa Elmay. In: *MetalBlog* (2018).
- [131] P. P. Hohenberg HOHENBERG and W. Kohn. In: *Physical Review Letters* 136 (1964), B864.
- [132] Axel D Becke and Erin R Johnson. *A simple effective potential for exchange*. 2006.
- [133] Hendrik J Monkhorst and James D Pack. “Special points for Brillouin-zone integrations”. In: *Physical review B* 13.12 (1976), p. 5188.
- [134] JO Kim et al. “Elastic constants of single-crystal transition-metal nitride films measured by line-focus acoustic microscopy”. In: *Journal of Applied Physics* 72.5 (1992), pp. 1805–1811.
- [135] Y Yang et al. “First-principles calculations of mechanical properties of TiC and TiN”. In: *Journal of Alloys and Compounds* 485.1-2 (2009), pp. 542–547.

- [136] A Dunand. “A. Dunand, HD Flack, and K. Yvon, Phys. Rev. B 31, 2299 (1985).” In: *Phys. Rev. B* 31 (1985), p. 2299.
- [137] Xiu Bo Tian et al. “Corrosion resistance improvement of magnesium alloy using nitrogen plasma ion implantation”. In: *Surface and Coatings Technology* 198.1-3 (2005), pp. 454–458.
- [138] Reed O Elliott and Charles P Kempter. “Thermal expansion of some transition metal carbides”. In: *The Journal of Physical Chemistry* 62.5 (1958), pp. 630–631.
- [139] NILS Schönberg et al. “An X-ray study of the tantalum-nitrogen system”. In: *Acta chem. scand* 8.2 (1954), pp. 199–203.
- [140] STEFANO SANVITO. “MgN: a new promising material for spintronic applications”. In: (2009).
- [141] Houria BENAÏSSA et al. “Etude ab-initio du ferromagnétisme dans les nitrures pour l’électronique de spin”. PhD thesis. 2019.
- [142] SV Dudiy and Bengt I Lundqvist. “First-principles density-functional study of metal-carbonitride interface adhesion: Co/TiC (001) and Co/TiN (001)”. In: *Physical Review B* 64.4 (2001), p. 045403.
- [143] WJ Meng and GL Eesley. “Growth and mechanical anisotropy of TiN thin films”. In: *Thin Solid Films* 271.1-2 (1995), pp. 108–116.
- [144] RA Andrievskii and II Spivak. “Handbook of the Strength of Refractory Compounds and Materials Based on Them”. In: *Metallurgiya, Chelyabinsk Branch, Moscow* (1989).
- [145] H Benaïssa et al. “Ferromagnetism in RaBi with zinc-blende and wurtzite structures: ab-initio prediction”. In: *Spin*. Vol. 8. 02. World Scientific. 2018, p. 1850008.
- [146] M Sigrist et al. “PROPRIETES OPTIQUES DES NITRURES ET CARBONITRURES DE TITANE-SELECTIVITE SPECTRALE”. In: *Le Journal de Physique Colloques* 42.C1 (1981), pp. C1–453.
- [147] Alex Zunger et al. “Special quasirandom structures”. In: *Physical Review Letters* 65.3 (1990), p. 353.
- [148] Chao Jiang, Long-Qing Chen, and Zi-Kui Liu. “First-principles study of constitutional point defects in B2 NiAl using special quasirandom structures”. In: *Acta materialia* 53.9 (2005), pp. 2643–2652.
- [149] David B Laks, Su-Huai Wei, and Alex Zunger. “Evolution of alloy properties with long-range order”. In: *Physical review letters* 69.26 (1992), p. 3766.
- [150] Chao Jiang. “First-principles study of Co₃ (Al, W) alloys using special quasirandom structures”. In: *Scripta Materialia* 59.10 (2008), pp. 1075–1078.

- [151] C Niu et al. “Spin-driven ordering of Cr in the equiatomic high entropy alloy NiFeCrCo”. In: *Applied Physics Letters* 106.16 (2015), p. 161906.
- [152] E Ising. “E. Ising, Z. Phys. 31, 235 (1925).” In: *Z. Phys.* 31 (1925), p. 235.
- [153] Frédéric Bonell. “Analyse du transport dans les jonctions tunnel magnétiques épitaxiées à barrière de MgO (001) par manipulation des interfaces, de la barrière et des électrodes”. PhD thesis. Université Henri Poincaré-Nancy 1, 2009.
- [154] Volker Blum et al. “Using genetic algorithms to map first-principles results to model Hamiltonians: Application to the generalized Ising model for alloys”. In: *Physical Review B* 72.16 (2005), p. 165113.
- [155] AAMACG Van De Walle, M Asta, and G Ceder. “The alloy theoretic automated toolkit: A user guide”. In: *Calphad* 26.4 (2002), pp. 539–553.
- [156] DB McWhan and JP Remeika. “Metal-insulator transition in $(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$ ”. In: *Physical Review B* 2.9 (1970), p. 3734.
- [157] R Palai et al. “ β phase and γ - β metal-insulator transition in multiferroic BiFeO_3 ”. In: *Physical Review B* 77.1 (2008), p. 014110.
- [158] Sandro Sorella and E Tosatti. “Semi-metal-insulator transition of the Hubbard model in the honeycomb lattice”. In: *EPL (Europhysics Letters)* 19.8 (1992), p. 699.
- [159] V Bhosle, A Tiwari, and J Narayan. “Metallic conductivity and metal-semiconductor transition in Ga-doped ZnO”. In: *Applied Physics Letters* 88.3 (2006), p. 032106.
- [160] Kazumasa Horigane and Jun Akimitsu. “Metal–semiconductor transition in novel layered oxychalcogenides”. In: *Science and Technology of Advanced Materials* 7.1 (2006), pp. 6–8.
- [161] Yan-Dong Guo et al. “A progressive metal–semiconductor transition in two-faced Janus monolayer transition-metal chalcogenides”. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 20.32 (2018), pp. 21113–21118.
- [162] Seunghyun Song et al. “Room temperature semiconductor–metal transition of MoTe_2 thin films engineered by strain”. In: *Nano letters* 16.1 (2015), pp. 188–193.
- [163] Yoshihiro Irokawa and Mamoru Usami. “First-principles calculations of semi-conducting TiMgN_2 ”. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 55.9 (2016), p. 098001.
- [164] ZW Huang et al. “Electronic structural, elastic properties and thermodynamics of $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, Mg_2Si and Al_2Y phases from first-principles calculations”. In: *Physica B: Condensed Matter* 407.7 (2012), pp. 1075–1081.

- [165] K. Schwarz P. Blaha and J. Luitz. *How to calculate atomization and cohesive energies?* http://susi.theochem.tuwien.ac.at/reg_user/faq/cohesive_energies.html. 2001.
- [166] Ram Rao Pawar and VT Deshpande. “The anisotropy of the thermal expansion of α -titanium”. In: *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography* 24.2 (1968), pp. 316–317.
- [167] GB Walker and M Marezio. “Lattice parameters and zone overlap in solid solutions of lead in magnesium”. In: *Acta Metallurgica* 7.12 (1959), pp. 769–773.
- [168] AF Schuch and RL Mills. “Crystal structures of the three modifications of nitrogen 14 and nitrogen 15 at high pressure”. In: *The Journal of Chemical Physics* 52.12 (1970), pp. 6000–6008.
- [169] H Hellmann. *Einführung in die Quantenchemie, sec. 8*. 1937.
- [170] Richard Phillips Feynman. “Forces in molecules”. In: *Physical Review* 56.4 (1939), p. 340.
- [171] Francis Lévy. *Physique et technologie des semiconducteurs*. Vol. 18. PPUR presses polytechniques, 1995.
- [172] JL Polleux and C Rumelhard. “Modélisation physique et coefficient d’absorption optique de photodétecteurs SiGe pour les applications opto-microondes”. In: *Douzièmes Journées Nationales Microondes, JNM, Poitiers, France* (2001).
- [173] Fabrice Goubin. “Relation entre fonction diélectrique et propriétés optiques: application à la recherche d’absorbeurs UV inorganiques de deuxième génération”. PhD thesis. Université de Nantes, 2003.
- [174] GHALOUCCI LAHOUCI. “Calculs des propriétés structurales et opto-électroniques des S-C”. PhD thesis. Université de Mohamed Boudiaf, 2013.
- [175] Claudia Ambrosch-Draxl and Jorge O Sofo. “Linear optical properties of solids within the full-potential linearized augmented planewave method”. In: *Computer physics communications* 175.1 (2006), pp. 1–14.
- [176] BOUDALI Abdelkader. “ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES, ELASTIQUES, ELECTRONIQUES ET OPTIQUES DES PEROVSKITES CUBIQUES LaAlO_3 ET XTiO_3 ($X = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$)”. PhD thesis. Université d’Oran, 2011.
- [177] R de L Kronig. “On the theory of dispersion of x-rays”. In: *Josa* 12.6 (1926), pp. 547–557.
- [178] Dean Calloway. “Beer-lambert law”. In: *Journal of Chemical Education* 74.7 (1997), p. 744.

- [179] BussonnierMatthias. “Classification des ondes électromagnétiques en fonction de leur longueur d’onde, de leur fréquence ou de l’énergie des photons.” In: ().
- [180] Bernard Balland. *Optique géométrique: imagerie et instruments*. PPUR presses polytechniques, 2007.
- [181] TS Moss. “A relationship between the refractive index and the infra-red threshold of sensitivity for photoconductors”. In: *Proceedings of the Physical Society. Section B* 63.3 (1950), p. 167.
- [182] VP Gupta and NM Ravindra. “Comments on the moss formula”. In: *physica status solidi (b)* 100.2 (1980), pp. 715–719.
- [183] RR Reddy et al. “Interrelationship between structural, optical, electronic and elastic properties of materials”. In: *Journal of Alloys and Compounds* 473.1-2 (2009), pp. 28–35.
- [184] Ph Kurz, Gustav Bihlmayer, and Stefan Blügel. “Magnetism and electronic structure of hcp Gd and the Gd (0001) surface”. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 14.25 (2002), p. 6353.

